INDIAN AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE

LIBRARY
New Delhi

Call No. ______________________

Acc. No. ______________________

THE USE OF HYDROXYQUINOLINE, STRYCHNINE AND BRUCINE FOR THE GRAVIMETRIC ESTIMATION OF VANADIUM, AND OF QUINOLINE FOR THE SEPARATION OF VANADIUM FROM CHROMIUM

by A. JÍLEK and V. VICOVSKÝ.

Vanadium can be precipitated from a solution of alkali vanadates by mercurous nitrate according to Rose,¹) or from a solution, acidified feebly with acetic acid, by lead acetate sccording to Roscoe,²) or by ammonium chloride in the form of ammonium metavanadate,³) not mentioning other less familiar reagents. By the method of Rose the alkali vanadate is precipitated by a solution of mercurous nitrate as far as possible neutral. The precipitate is filtered, washed with water containing a few drops of mercurous nitrate, burnt and ignited to vanadium pentoxide. This method gives good results, but the poisonous mercury vapour escaping, when the precipitate is burnt, is troublesome. In the method of Roscoe, lead acetate is used for precipitation of the alkali vanadate, weakly acidified with acetic acid; however, the lead vanadate formed has no constant composition, and therefore it is dissolved after thorough washing in a small amount of nitric acid; the lead is separated as lead sulphate and the vanadium determined in the filtrate by evaporating the water and sulphuric acid, and igniting to vanadium pentoxide. The results are good, but the process is a little slow. The last method of precipitating vanadium as ammonium metavanadate gives inaccurate results, owing to a rather considerable solubility of the precipitate.

In order to get rid of the disadvantages mentioned, we tried to use some organic reagents giving insoluble precipitates with the alkali vanadates. We obtained good results with *o*-hydroxyquinoline, brucine, strychnine and quinoline, especially when vanadates have to be separated from chromates.

---

¹) Rose: *Handb. d. anal. Chem.* 6 Aufl., p. 346.

²) Roscoe: *Journ. Chem. Soc.* 1871, *9*, 28.

³) Berzelius: *J. pr. Chem.* 1856, *69*, 388.

Estimation of vanadium by means of *o*-hydroxyquinoline.

For the experiments a solution of sodium vanadate was prepared by dissolving about 12 *grs* of $Na_3VO_4 . 16\,H_2O$ (Merck p. a.) in 1 litre of distilled water. From the solution thus prepared 25 *ccs* were measured off, diluted to about 100 *ccs* with distilled water and precipitated in the known way by mercurous nitrate, in order to find the titer of the prepared solution. Simultaneously different amounts of the sodium vanadate were measured off, for the precipitation of which a 4% solution of *o*-hydroxyquinoline in glacial acetic acid was used.

Carrying out the estimation: The solution of sodium vanadate is diluted to about 100 *ccs* with distilled water, heated to boiling and precipitated by a moderate excess of a 4% solution of *o*-hydroxyquinoline acidified with acetic acid. A black precipitate is formed which after a short time settles down, the solution becoming yellow, due to excess of the *o*-hydroxyquinoline. After cooling the precipitate is filtered off (filter Schleicher and Schüll, white band), washed thoroughly with hot water, and after drying burnt together with the filter in a porcelain crucible and ignited to vanadium pentoxide. The results obtained with this method are summarized in Table 1, where also the results obtained by precipitating with mercury nitrate are given for comparison.

Table 1.

Number of the experiment	By precipitating with *o*-hydroxyquinoline found:		By precipitating with mercury nitrate found:		Difference	
	grs V_2O_5	*grs* V	*grs* V_2O_5	*grs* V	*grs* V_2O_5	*grs* V
1.	0·0075	0·0042	0·0074	0·0041	+ 0·0001	+ 0·0001
2.	0·0124	0·0069	0·0124	0·0069	+ 0·0000	+ 0·0000
3.	0·0250	0·0140	0·0248	0·0138	+ 0·0002	+ 0·0002
4.	0·0374	0·0209	0·0372	0·0208	+ 0·0002	+ 0·0001
5.	0·0501	0·0280	0·0496	0·0277	+ 0·0005	+ 0·0003
6.	0·0616	0·0345	0·0620	0·0347	— 0·0004	— 0·0003
7.	0·0618	0·0346	0·0620	0·0347	— 0·0002	— 0·0001
8.	0·0748	0·0419	0·0744	0·0416	+ 0·0004	+ 0·0003
9.	0·1000	0·0560	0·0992	0·0555	+ 0·0008	+ 0·0005
10.	0·1237	0·0693	0·1240	0·0694	— 0·0003	— 0·0001

seen from the table the method gives very good results eous for its simplicity.

Estimation of vanadium by means of strychnine nitrate.

Alkali vanadates give with strychnine nitrate, after acidification of the solution with a few drops of acetic acid, a yellow precipitate. The reagent was prepared by dissolving 2 *grs* of strychnine nitrate in 100 *ccs* of distilled water.

Carrying out the estimation: The solution of alkali vanadate is diluted to about 100 *ccs* with distilled water and precipitated by about 10 *ccs* of the strychnine nitrate solution. The solution is stirred by a glass rod and acidified moderately by about five drops of acetic acid. The yellow precipitate thus formed settles down very slowly, and therefore it is best to let the beaker with the precipitate stand for several hours on a cool place (profitably overnight). Only after a complete sedimentation the precipitate is filtered as in the former method and washed with a solution containing 5 *ccs* of the original strychnine nitrate solution and three drops of glacial acetic acid in 100 *ccs* of distilled water. The precipitate is burnt along with the filter and ignited to vanadiumpentoxide. The results obtained are given in Table 2.

Table 2.

Number of the experiment	Weighed		By precipitating with strychnine nitrate found		Difference		Remark
	grs V_2O_5	*grs* V	*grs* V_2O_5	*grs* V	*grs* V_2O_5	*grs* V	
1.	0·0124	0·0069	0·0121	0·0067	— 0·0003	— 0·0002	The precipitate formed stood on a cool place for 28 hours.
2.	0·0248	0·0138	0·0245	0·0137	— 0·0003	— 0·0001	
3.	0·0248	0·0138	0·0243	0·0136	— 0·0005	— 0·0002	

As is seen, the results are also here in accord with those obtained by the method of Rose.

Estimation of vanadium by means of an acetic acid solution of brucine.

Alkali vanadates give a yellow precipitate with an acetic acid solution of brucine. The reagent was prepared by dissolving 2 *grs* of brucine in 20 *ccs* of glacial acetic acid and diluting with distille water to 100 *ccs*. The precipitate is washed by a liquid cor 10 *ccs* of the original brucine solution in 500 *ccs* of dis dissolving
ter of distilled

Carrying out the estimation: The alkali vanadate solution is diluted to about 100 *ccs* with distilled water and precipitated by a moderate excess of the acetic acid solution of brucine. The yellow precipitate thus formed settles down only slowly and it is therefore advisable to let the precipitated solution stand on a cool place for a longer time. After a complete sedimentation the solution is filtered as before (filter Schleicher and Schüll, blue band) and washed with the solution indicated above. The precipitate is then burnt with the filter and ignited to vanadium pentoxide. The results obtained are summarized in Table 3.

Table 3.

Number of the experiment	Volume of the solution precip.	Weighed		By precipitating with brucine found		Difference	
		grs V_2O_5	*grs* V	*grs* V_2O_5	*grs* V	*grs* V_2O_5	*grs* V
1.	50 *ccm*	0·0025	0·0014	0·0017	0·0009	— 0·0008	— 0·0005
2.	100 *ccm*	0·0025	0·0014	0·0015	0·0008	— 0·0010	— 0·0006
3.	50 *ccm*	0·0074	0·0041	0·0066	0·0036	— 0·0008	— 0·0005
4.	100 *ccm*	0·0074	0·0041	0·0065	0·0036	— 0·0009	— 0·0005
5.	150 *ccm*	0·0124	0·0069	0·0113	0·0063	— 0·0011	— 0·0006
6.	150 *ccm*	0·0124	0·0069	0·0118	0·0066	— 0·0006	— 0·0003
7.	150 *ccm*	0·0124	0·0069	0·0115	0·0064	— 0·0009	— 0·0005
8.	100 *ccm*	0·0248	0·0138	0·0242	0·0135	— 0·0006	— 0·0003
9.	100 *ccm*	0·0620	0·0347	0·0612	0·0342	— 0·0008	— 0·0005

None of the hitherto mentioned organic reagents could be used for the estimation of vanadium in the presence of chromium. The separation of vanadates from chromates is considerably difficult, and except volumetric methods there exists no gravimetric one which would make possible the separation of both elements by a simple precipitation. This circumstance lead us to a search after a reagent which could be used for this purpose. The *o*-hydroxyquinoline, brucine, strychnine, quinine and quinidine turned out to be useless, because the first three reagents precipitated both elements simultaneously, and the remaining ones gave with the alkali vanadates too soluble precipitates. A suitable reagent proved to be the synthetic quinoline, the acetic acid solution of which gives a yellow precipitate with alkali vanadates. M e r c k's quinoline prepared from tar precipitates also
alkali vanadates, however, it cannot be used for their separation
romates, because it contains generally impurities which preci-
10.
ates also at the same time. The reagent was prepared
sec.

by mixing 10 *ccs* of the synthetic quinoline with 20 *ccs* of glacial acetic acid and adding distilled water up to 100 *ccs*. The washing liquid was prepared by giving 4 *ccs* of this solution to 96 *ccs* of distilled water.

Carrying out the estimation: The solution of the alkali vanadate is diluted with distilled water to about 100 *ccs* and precipitated by the acetic acid solution of quinoline. The yellow precipitate formed settles down slowly and must be left therefore standing for a longer time on a cool place, until the sedimentation is complete. If it is filtered too soon, it goes through the filter. The filter used was again Schleicher and Schüll's blue band. After washing with the liquid indicated above and drying, the filter and precipitate are burnt and ignited to vanadium pentoxide. The results obtained are given in Table 4.

Table 4.

Number of the experiment	Weighed		By precipit. with quinoline found		Difference		Time in hours between precipitation and filtration	ccs of the washing liquid used
	grs V_2O_5	*grs* V	*grs* V_2O_5	*grs* V	*grs* V_2O_5	*grs* V		
1.	0·0025	0·0014	0·0017	0·0009	— 0·0008	— 0·0005	18	50
2.	0·0124	0·0069	0·0116	0·0065	— 0·0008	— 0·0004	18	100
3.	0·0124	0·0069	0·0117	0·0065	— 0·0007	— 0·0004	20	100
4.	0·0248	0·0138	0·0243	0·0136	— 0·0005	— 0·0002	16	100
5.	0·0248	0·0138	0·0245	0·0137	— 0·0003	— 0·0001	16	100
6.	0·0496	0·0277	0·0489	0·0274	— 0·0007	— 0·0003	16	100
7.	0·0496	0·0277	0·0491	0·0275	0·0005	— 0·0002	28	100
8.	0·0620	0·0347	0·0612	0·0342	0·0008	— 0·0005	21	100
9.	0·0620	0·0347	0·0615	0·0344	— 0·0005	— 0·0003	24	100

As is seen from the table, the results obtained by precipitating with the acetic acid solution of quinoline are somewhat lower, but the difference is within limits which do not prevent the practical use of this method. An especially valuable property of quinoline is, that it makes possible the separation of vanadates from chromates by a simple precipitation.

Separation of vanadates from chromates by acetic acid solution of quinoline.

The solution of potassium dichromate was prepared by dissolving 5·6 *grs* of Merck's preparation (pro analysi) in one liter of distilled water. The titer of this solution was ascertained partly by precipitating with mercurous nitrate, partly by means of ammonia after a preliminary reduction with sulphurous acid. In both instances the precipitate was burnt and ignited in a stream of hydrogen to chromic oxide.

In 25 *ccs* of the solution of potassium dichromate described above 0·0731 *grs* of Cr_2O_3 were found by precipitating with mercurous nitrate, and 0·0742 *grs* of Cr_2O_3 by precipitating with ammonia after reduction with sulphurous acid.

Carrying out the separation: The solution containing the alkali chromate and vanadate is diluted to about 100 *ccs* with distilled water and precipitated cold by the acetic acid solution of quinoline. The precipitated solution is left standing on a cool place for a longer time (preferably overnight) and is filtered after complete sedimentation through a Schleicher and Schüll's filter, blue band. The precipitate is then washed with a liquid containing 4 *ccs* of the original reagent and 96 *ccs* of distilled water, until it is completely free from chromates. After drying, the precipitate is burnt along with the filter and ignited to vanadium pentoxide.

The filtrate is acidified with a mineral acid, reduced by a saturated solution of sulphurous acid,

Table 5.

Number of the experiment	Weighed				Found				Difference			
	grs V_2O_5	*grs* V	*grs* Cr_2O_3	*grs* Cr	*grs* V_2O_5	*grs* V	*grs* Cr_2O_3	*grs* Cr	*grs* V_2O_5	*grs* V	*grs* Cr_2O_3	*grs* Cr
1.	0·0620	0·0347	0·0742	0·0507	0·0612	0·0342	0·0743	0·0507	−0·0008	−0·0005	+0·0001	+0·0001
2.	0·0372	0·0208	0·0297	0·0203	0·0366	0·0205	0·0297	0·0203	−0·0006	−0·0003	±0·0000	±0·0000
3.	0·0124	0·0069	0·0148	0·0100	0·0117	0·0065	0·0149	0·0101	−0·0007	−0·0004	+0·0001	+0·0001
4.	0·0372	0·0208	0·0445	0·0304	0·0362	0·0202	0·0455	0·0311	−0·0010	−0·0006	+0·0010	+0·0007
5.	0·0744	0·0416	0·0890	0·0608	0·0729	0·0408	0·0882	0·0603	−0·0015	−0·0008	−0·0008	−0·0005
6.	0·0248	0·0138	0·0148	0·0100	0·0243	0·0136	0·0150	0·0102	−0·0005	−0·0002	+0·0002	+0·0002
7.	0·0248	0·0138	0·0297	0·0203	0·0240	0·0134	0·0299	0·0204	−0·0008	−0·0004	+0·0002	+0·0001

the excess of sulphur dioxide is boiled out, ammonia added in moderate excess, and the solution is heated, until the chromic hydroxide formed is agglomerated. The solution is filtered through a Schleicher and Schüll's filter, white band, the precipitate washed with hot water, dried, burnt and ignited in a stream of hydrogen to chromic oxide. The results obtained are summarized in Table 5. (See p. 568.)

Summary.

Vanadium can be estimated by precipitating a solution of alkali vanadate by an acetic acid solution of o-hydroxyquinoline. The precipitate is washed with hot water, dried, burnt and ignited to vanadium pentoxide. Also strychnine, brucine and quinoline can be used for estimating vanadium. Quinoline can be used also for separating vanadium from chromium. In this instance the solution of the alkali vanadate and chromate is precipitated by an acetic acid solution of quinoline. The precipitate thus formed is changed by ignition to vanadium pentoxide. The filtrate is reduced by sulphurous acid and the chromium precipitated by ammonia as chromic hydroxide which is burnt and ignited in a stream of hydrogen to chromic oxide.

Institute of analytical chemistry,
Faculty of Chemico-technological Engineering
of the České vysoké učení technické, Brno.

SOLUBILITIES AND ACTIVITY COEFFICIENTS OF SILVER SULPHATE IN CERTAIN SALT SOLUTIONS

by J. B. CHLOUPEK and VL. Z. DANEŠ.*)

The recent advances in the theory of strong electrolytes emphasized the importance of exact determinations of the solubility of difficultly soluble salts in the solutions of other electrolytes.1)

It is easy to see that the character of the experimental determinations, the choice of the concentration ranges etc. will differ from that of the anterior investigations, whose aim was chiefly analytical. The amount of exact data for theoretical considerations is, therefore, not too great.

The present work is chiefly concerned with the determination of the activity coefficients of silver sulphate in solutions of some strong electrolytes, and their comparison with the theoretical values calculated by means of the Debye-Hückel equation.2) From the previous investigations3) bearing on this subject only the work of Harkins4) is utilisable, the necessary specific gravity data being also available. The scope of his work is limited, however, only to the very dilute solutions, his results are not sufficient for a systematic study of the properties mentioned with concentrations varying between wider limits. There are, moreover, several discrepancies in the solubility data of the earlier authors. All these considerations led us to the study of the salt mentioned above. As to the working out of the direct experimental values, the exact methods of G. N. Lewis5) seemed indicated. They may be briefly summarized thus: The activity of the dissolved substance in the presence of the corresponding solid phase is a constant.

In the expression:

$$\Delta F = \bar{F} - \bar{F}_0 = RT \ln a_2$$

a_2 signifies the activity of the salt, ΔF is the change of the partial molal free energy (the thermodynamic potential), $\bar{F}_0$ is the part. mol.

---

*) Presented before the *Česká Akademie Věd a Umění (Czech Academy of Science and Arts)* Dec. 13th, 1931.

free energy for the chosen standard state (where $a_2 = 1$), $\bar{F}$ is the same quantity for the salt in question (or, the chemical potential). The strong electrolytes in aqueous solutions are practically entirely in the form of ions; it is necessary, therefore, to take into consideration their ionic activity. If an electrolyte forms according to the expression: $X = \nu_+ X^+ + \nu_- X^-$, $\nu = \nu_- + \nu_+$ ions, then one may put $a_+^{\nu+} \cdot a_-^{\nu-} = a_2$, $a_\pm = (a_2)^{\frac{1}{\nu}}$, where $a_\pm$ is the mean ionic activity.

The quotient of the mean ionic activity and the molal concentration of the electrolyte is the quantity designated by Lewis and Randall as the mean activity coefficient of the electrolyte, defined thus by means of the activity coefficients of the ions:

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu+} \cdot \gamma_-^{\nu-})^{\frac{1}{\nu}}$$

The mean activity coefficient of the salt is expressed as follows:

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{m_\pm} \quad (m_\pm \text{ denotes mean molality of the ions).}$$

In a solution in equilibrium with the solid phase a_2 and $a_\pm$ are constants, and do not change by adding another electrolyte. As both $\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{m_\pm}$ and $a_\pm$ are constants, the activity coefficient of the "saturating salt" (i. e. salt identical with the solid phase) depends indirectly only on the "brutto" molality of its ions, notwithstanding any isothermal changes taking place in the solution. The "brutto" (or "analytical") molality comprises all the ions in the solution (without any regard to the "dissociation" or intermediary ionisation), inasmuch as they are identical with the ions of the saturating salt, even when their origin is in the added salt. Another conception of importance is that of the "ionic strength".

It is defined according to Lewis and Randall,6) by the expression

$$\mu = \frac{z_+^2 m_+ + z_-^2 m_-}{2}$$

where z signifies electrical charge of the ion, and m its stoichiometrical concentration. The activity coefficient of any given strong electrolyte has an identical value in all the (sufficiently dilute) solutions of the same ionic strength. The practical procedure of converting the experimental data in activity coefficients is as follows:

Plotting the $\sqrt{\mu}$ values as abscissae, and the $\frac{1}{m_\pm}$ values as ordinates, one can easily see that the activity coefficients are directly proportional to the ordinates, and the quotients formed from these with the ordinate extrapolated for $\sqrt{\mu} = 0$ give directly the activity coefficients of the salt in question.

Experimental part. – The preparation of pure substances.

The reason why we have chosen the silver sulphate as the saturating salt, is the relative facility with which one is able to obtain a very high degree of purity with that substance[7]). In order to enhance the value of our results, two preparations obtained by two different methods of purification were used for the solubility determinations. (Designated below as I and II.)

I. Commercially "pure" silver (99·8$^0/_0$ Ag), was dissolved in hot conc. sulphuric acid ("Merck" manufacture), the resulting acid silver sulphate hydrolysed by hot water in excess, decanted, filtered by suction on a sintered Jena-glass funnel, and heated to 400° C.

Analytical tests[8]) failed to reveal any impurities.

II. Silver of the purity aforesaid was dissolved in nitric acid and the resulting salt precipitated by an excess of the same acid[9]) and filtered off. After redissolving in a great quantity of water, $AgCl$ was precipitated in the cold, by dilute hydrochloric acid. Then followed several decantations with cold water (in order to preserve the voluminous form of $AgCl$) and a digestion, during several days, with aqua regia. The well-washed silver chloride was then reduced to silver by formaldehyde and caustic soda on the water-bath. The grey metallic silver was thoroughly washed, filtered off and redissolved in nitric acid. The whole series of operations was repeated four times. The final silver nitrate solution contained only traces of sodium (from caustic soda) and a subsequent reduction by means of the formiate of ammonium furnished a crystalline product free from this impurity. Then followed a prolonged digestion by NH_3 (in order to remove the traces of $AgCl$), a thorough washing with hot water and, after dissolution in pure redistilled sulphuric acid, the precipitation of silver sulphate. This final product was well freed from all traces of the acid, and, after careful drying in a dust-free atmosphere, heated as above.

All the other salts used were recrystallised (twice at least) from pure three-times-distilled "conductivity" water, made and preserved with the usual precautions. After drying they were kept in an desiccator, and, if permissible, ignited in an electrical furnace before weighing.

The apparatus.

The solubility determinations were carried out in a water thermostat of 120 *L* capacity, furnished with a toluene regulator of our own design (see fig. 1.). The "grid" form greatly facilitates its prompt action and diminishes the temperature lag. The temperature 25·00° C was thus maintained constant to 0·005° C throughout all our work, though the thermostat was uncovered. Its "absolute" value was determined by the use of two precision thermometers with a P. T. R.

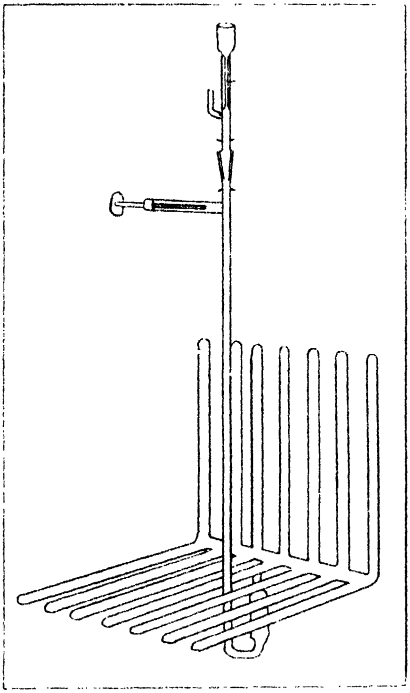


Fig. 1.

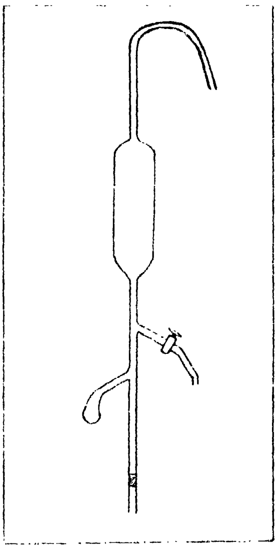


Fig. 2.

certificate. Its constancy was checked by three Beckmann calorimetric thermometers. The solutions with the solid phase (Ag_2SO_4) were rotated in a device built in the thermostat, and driven through a speed-reducing gear, belt and pulley from the A. C. motor which also drove the propellers mixing very energetically the water content. For the saturation, reagent bottles with well-ground stoppers covered with melted paraffin wax, and furnished with a rubber cap, served very satisfactorily. In order to ascertain the rate of saturation in pure water, several conductivity-time curves were taken. Two hours were found to suffice completely. All the samples were, of course, agitated during 12 hours at least. It is important to attain the equilibrium from both sides. Some samples were, therefore, saturated previously at a higher temperature (30° C) in an auxiliary thermostat, and then cooled down to 25° C in the main vessel. The silver sulphate always crystallised very readily, and supersaturation was never observed. The samples were then carried over, without leaving the thermostat at all, into a special holder placed in it, and allowed to settle. The solution was drawn off in a filtering pipette of our own make (see fig. 2.). Its essential features are: The filtering material, consisting in a laboratory-made disc of sintered German soft glass fused to a pipette of the same glass, and a side-bulb destined to receive the first portions of the filtered solution (possibly, though not probably, altered by adsorption).

The solutions were prepared by direct weighing, and the concentrations are in mols per 1000 *gs* (i. e. 55·51 mols) of water.[10]) The corrections to vacuum weight were always made. The samples of the solutions in equilibrium were also weighed (to 1 *mg*, the total weight being appr. 100 *g*). The most important analytical operations consisted in the determinations of the silver content. The form chosen was that of $AgBr$, and the procedure was according to T. W. Richards.[11])

The experimental results.

The solubility in the pure water was determined with both samples of the silver sulphate, for the solubility in the salt solutions only the sample II was taken.

Table 1.

Solubility of the silver sulphate in water (25° C).
Concentration in *mM*. (= millimols defined above).

Ag_2SO_4 I	Ag_2SO_4 II	
26·886	26·886	
26·894	26·885	
26·894	26·889	
26·888	26·884	
26·890	26·885	
26·890	26·886	(mean values)

The mean value of the solubility for both samples is:

26·888 *mM*.

Harkins' value being 26·85 *mM.*, the difference is only 0·038 *mM.*, i. e. 0·14%, a very good concordance in the solubility measurements. Hence the percentage solubility of Ag_2SO_4 is 0·8315 p. c. (25° C).

Table 2.

Solubility of Ag_2SO_4 in solutions of Potassium Sulphate.
(25° C).

K_2SO_4 in *M.*	Ag_2SO_4 in *M.*	Harkins' values	μ	Activ. coeff.	Number of det.	Max. deviat. from the mean value
0·01	0·025759	0·02565	0·1073	0·596	4	0·4
0·02	0·025016	0·02500	0·135	0·563	4	0·4
0·05	0·024218	0·02419	0·223	0·487	4	0·5
0·1	0·024301	0·02426	0·373	0·409	4	0·5
0·2	0·025861	—	0·678	0·324	4	0·6
0 5	0·03266	—	1·598	0·207	4	0·8
sat.	0·03737		2·191	0·170	5	0·9

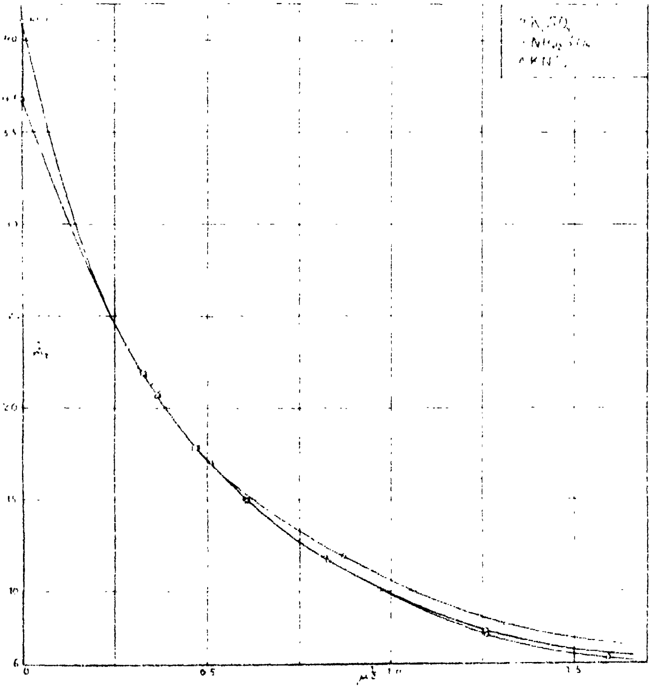


Fig. 3.
The solubility of Ag_2SO_4.
Extrapolation curve.

The exactitude of the determinations lessens with the growing concentration, the filtration of the samples being more difficult on account of the formation of fine suspensions of Ag_2SO_4. Also the influence of the growing adsorption of $AgBr$, and of its more pronounced solubility, gained in importance. The numbers in the 3rd column are results of a graphical interpolation of Harkins' data for the concentrations used in our work. The activity coefficients in the last column were determined by means of the extrapolation mentioned above (see fig. 3.).

The extrapolated value of $\frac{1}{m\pm}$ for $\sqrt{\mu}$ — 0 is the same for all three solutions (K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ and KNO_3) and equals 36·8. By forming the quotients of a determined $\frac{1}{m\pm}$ by this number the corresponding activity coefficients were obtained. The solubilities of the silver sulphate were also determined in the solutions of potassium nitrate and ammonium sulphate.

Table 3.

Solubility of Ag_2SO_4 in solutions of Ammonium Sulphate.

$(NH_4)_2SO_4$ in M	Ag_2SO_4 in M	μ	Activ. coeff.	Number of det.	Max. deviat. from the mean value
0·01	0·025810	0·107	0·595	3	0·3
0·02	0·025083	0·135	0·562	3	0·2
0·05	0·024269	0·223	0·486	3	0·4
0·1	0·024315	0·373	0·409	4	0·7
0·2	0·025642	0·677	0·323	4	0·7
0·5	0·03092	1·593	0·215	4	0·8
1·0	0·03950	3·119	0·146	4	1·0

Table 4.

Solubility of Ag_2SO_4 in solutions of Potassium Nitrate.

KNO_3 in M	Ag_2SO_4 in M	Harkins' values	μ	Activ. coeff.	Number of det.	Max. deviat. from the mean value
0·03	0·029463	0·02940	0·118	0·581	4	0·5
0·06	0·031368	0·03128	0·154	0·546	4	0·6
0·15	0·036396	—	0·259	0·470	4	0·5
0·6	0·05284	—	0·759	0·328	4	1·1
1·5	0·07645	—	1·729	0·224	5	1·4

In the above three tables μ signifies the total ionic strength.

The concordance of the Harkins' results with our values is very satisfactory when we take into consideration that a temperature deviation of only 0·1° C makes a difference of 0·08% in the solubility of silver sulphate in pure water. The concentrations of the potassium nitrate solutions were chosen threefold in order to make the ionic strength of these solutions as near as possible to the ionic strength of the salts 2 : 1.

Discussion of results.

The activity coefficients are interpolated for equal ionic strengths and are shown in the following table.

Table 5.

The activity coeff. for Ag_2SO_4 in these solutions:

μ	K_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	KNO_3	γ for K_2SO_4 (Lewis and Randall)
0·03	0·766	0·766	0·766	0·687
0·05	0·704	0·704	0·704	0·630
0·1	0·610	0·610	0·610	0·557
0·2	0·499	0·499	0·502	0·471
0·3	0·438	0·438	0·448	0·421
0·5	0·363	0·363	0·377	—
0·7	0·316	0·320	0·333	—
1·0	0·267	0·273	0·288	—
1·5	0·213	0·223	0·240	—
2·0	0·179	0·190	0·208	—

The tabulated activity coefficients of the silver sulphate are evidently too high, this salt having its coefficients near to those of the alkaline salts. (for $\mu = 0{\cdot}1$ corresponds to $\gamma\ KNO_3 = 0{\cdot}732$, and $\gamma\ AgNO_3 = 0{\cdot}723$).

The discrepancy can be easily explained by the circumstance that the extrapolation is already not too sure for a salt whose solubility is relatively not negligible as is the case with Ag_2SO_4, the distance of the last experimental point of the curve from the y-axis being already too great to permit an exact estimation of the course of the curve and its point of intersection with the axis mentioned. A way out of this difficulty is the following[12]): one can suppose with reason that $\gamma_{Ag_2SO_4}$ approximates $\gamma_{K_2SO_4}$ in a very dilute solution (given the great resemblance of the two salts). The quotient $\frac{\gamma_{Ag_2SO_4}}{\gamma_{K_2SO_4}}$ for dilute solutions is very near to 1 and for the expression $\frac{\frac{1}{m_\pm}}{\gamma_{K_2SO_4}}$ there is a certain limiting value identical for the infinite dilution with $\frac{1}{m_\pm}$ [$\gamma_{K_2SO_4}$ then equals 1]. It suffices, therefore, to make the following diagram: $\frac{\frac{1}{m_\pm}}{\gamma_{K_2SO_4}}$ as abscissae with $\sqrt{\mu}$ as ordinates; the curve approximates to a straight line for the higher dilutions; and hence we can obtain, with sufficient accuracy, the point corresponding to the greatest dilution.

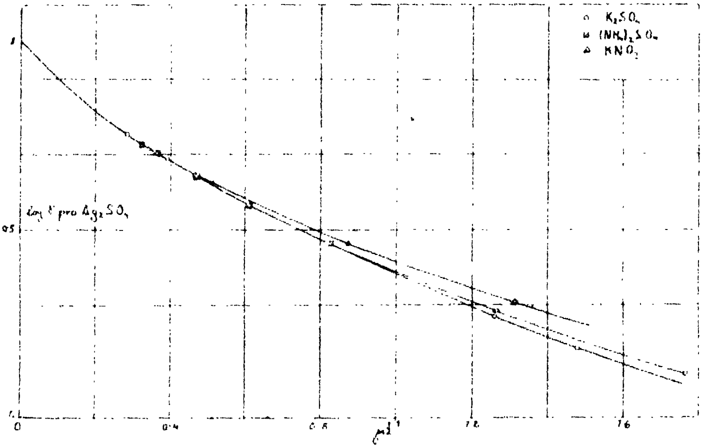


Fig. 4.
The activity coefficients of Ag_2SO_4.

Table 6.

μ	$\frac{1}{m_\pm}$ for Ag_2SO_4	γ for K_2SO_4	$\frac{\frac{1}{m_\pm}}{\gamma_{K_2SO_4}}$
0·0806	23·43	0·580	40·9
0·107	21·92	0·549	39·9
0·135	20·70	0·459	45·1
0·223	17·91	0·396	45·3

The final value of the expression $\frac{\frac{1}{m_\pm}}{\gamma_{K_2SO_4}}$ for the infinite dilution was taken to be equal to 41·0.

Table 7.

Recalculated values of the activity coefficients for Ag_2SO_4.

μ	$\gamma\ Ag_2SO_4$ in K_2SO_4	$\gamma\ Ag_2SO_4$ in $(NH_4)_2SO_4$	$\gamma\ Ag_2SO_4$ in KNO_3	(Lewis and Randall.) γ for K_2SO_4 only
0·03	0·698	0·698	0·698	0·687
0·05	0·634	0·634	0·634	0·630
0·1	0·543	0·543	0·547	0·555
0·2	0·448	0·448	0·453	0·471
0·3	0·395	0·395	0·403	0·421
0·5	0·329	0·329	0·341	
0·7	0·286	0·286	0·290	
1·0	0·242	0·246	0·257	
1·5	0·193	0·200	0·218	
2·0	0·162	0·171	0·187	

The activity coefficients calculated on the assumption of the equal value of the coefficients for both salts are already quite satisfactory. There is a possibility of further slight improvement of the results, by taking the value for a solution yet more dilute with respect to Ag than the saturated silver sulphate solution, the method just described giving the better results the greater the dilution of the solution considered and, therefore, the nearer the values of the coefficients of both salts. It is necessary of course to extrapolate, and the course of the curve can be foreseen even for $\mu = 0·06$, where $\frac{1}{m_\pm}$ equals 24·9 and $\frac{\frac{1}{m_\pm}}{\gamma_{K_2SO_4}} = 40·8$, or for $\mu = 0·03$ $\frac{1}{m_\pm} = 28·3$, and $\frac{\frac{1}{m_\pm}}{\gamma_{K_2SO_4}} = 41·2$.

Both values thus obtained corroborate the accuracy of the number 41 taken as the basis for the table just given. The activity coefficients of Ag_2SO_4 in the solutions of K_2SO_4 and $(NH_4)_2SO_4$ differ only in the concentrations greater than 1·0 μ, whereas in the KNO_3-solutions discrepancies appear much sooner. These facts can be explained on the basis of Broensted' principle of the "specific ionic interreaction".[13]) According to this principle, only the cation content decides the value of the solubility of a difficultly soluble salt in solutions of electrolytes having an anion in common with it. $K^\cdot$ and $NH_4^\cdot$ resemble each other very much, and the equal solubility value for silver sulphate in both solutions is easily explained.

The potassium nitrate has a different influence on the solubility, not having any ion in common; on the other hand, the interionic forces are responsible for an even greater rise in its value. The activity coefficient of silver sulphate is also greater in this solution, according to Lewis' rule, that the γ of an electrolyte is greater in the presence of an electrolyte whose γ is also greater. His principle of the independence of the activity coefficients is very well in accord with our results.

It is also interesting to apply the Debye-Hückel equation to our activity coefficients.

Its well-known form is:

$$\log \gamma = -h \frac{\sum \nu_s z_s^2}{\nu} \cdot \frac{\sqrt{\mu'}}{1 + ag\sqrt{\mu'}}$$

Where h and g are constants, z_s is the electrical charge of the ions, ν_s the numbers of the ions, μ' ionic strength, a the diameter of the ions in ångströms.

In order to ascertain the concordance for the very dilute solutions (where the equation is of the greatest value), the activity coefficients for the higher dilutions were extrapolated by means of the curve for the logarithmic function of γ with respect to $\sqrt{\mu}$. The Debye-Hückel equation was used to calculate all the whole diameter values from 0 to 5 ångströms.

Table 8.

γ	γ for Ag_2SO_4	0	1	2	3	4	5
0·0006	0·950	0·940	.....	0·945	.....	.....	0·947
0·001	0·934	0·930		0·931			0·933
0·003	0·888	0·880		0·883			0·889
0·01	0·809	0·792	0·796	0·801	0·809	0·813	0·819
0·02	0·744	0·722	0·734	0·743	0·746	0·760	0·770
0·03	0·698	0·669	0·683	0·696	0·708	0·720	0·731
0·05	0·634	0·594	0·616	0·635	0·653	0·669	0·684
0·1	0·543	0·480	0·514	0·544	0·572	0·595	0·616
0·2	0·448	0·352	0·403	0·447	0·485	0·519	0·548
0·3	0·395	0·279	0·347	0·392	0·436	0·476	0·510
0·5	0·329	0·193	0·263	0·352	0·379	0·426	0·466
0·7	0·286	0·143	0·217	0·284	0·343	0·395	0·440
1·0	0·242	0·098	0·173	0·245	0·309	0·365	0·414
1·5	0·193	0·058	0·131	0·206	0·272	0·336	0·388
2·0	0·162	0·037	0·106	0·181	0·252	0·316	0·371

In this table only the values of the activity coefficients of Ag_2SO_4 in K_2SO_4 solutions are tabulated. The accord with the Debye-Hückel equation is very good; this being probably by chance, since, for the higher concentrations, the theory does not apply with rigid accuracy. For the ionic diameter results we obtain a value near to 2 Å; the ordinary values are a little higher, approx. 3 Å. But even for *Ag*˙ itself it equals 1, and therefore we see that our value is in accord with it, the corresponding "ionic diameter" of the Debye-Hückel equation being only meant as a mean value resulting from the effect of all ions of the salt.

Summary.

1. An exact determination of the solubilities of silver sulphate in water and aqueous solutions of potassium sulphate, ammonium sulphate and potassium nitrate from 0·08 to 2 ionic strength has been made. The temperature was 25·00° ± 0·02° C.
2. The mode of preparation of the pure substances necessary for this work is briefly described.
3. A description of a new type of thermoregulator and of a filtering pipette with a sintered glass disc for taking samples of the solutions is given.
4. From the solubility values the activity coefficients were calculated, and compared with the data obtained by means of the Debye-Hückel equation.

Physicochemical Laboratory,
Faculty of Chemico-technological Engineering
of the České vysoké učení technické, Prague.

References:

(1) V. K. La Mer and F. H. Goldman: *J. Am. Chem. Soc. 53*, 473, 1931.
(2) P. Debye-E. Hückel: *Phys. Z. 24*, 185, 1923.
(3) A. M. Comey-D. A. Hahn: Dictionary of chemical solubilities inorganic 1921.
(4) W. D. Harkins: *J. Am. Chem. Soc. 33*, 1812, 1911.
(5) G. N. Lewis: *J. Am. Chem. Soc. 34*, 1631, 1912.
(6) G. N. Lewis-M. Randall: *J. Am. Chem. Soc. 43*, 1112, 1921.
(7) T. W. Richards-L. W. Jones: *Z. Anorg. Chem. 55*, 78, 1907.
(8) A. Rüdisüle: Nachweis, Bestimmung und Trennung d. chem. Elemente. T. 2.
(9) T. W. Richards: *Z. Anorg. Chem. 47*, 56, 1905.
(10) G. N. Lewis: *J. Am. Chem. Soc. 28*, 158, 1906.
(11) T. W. Richards: Experimentelle Untersuchungen ueber Atomgewichte 1909.
(12) G. N. Lewis-M. Randall: Thermodynamics and the free energy of chemical substances. 1923, p. 357.
(13) I. N. Broensted: *J. Am. Chem. Soc. 46*, 535, 1924.

NOTE ON THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF BROMINE IN ORGANIC SUBSTANCES

by FERDINAND SCHULZ.

In this journal (*Collection,* 3, 281, 1931), I published a paper on the quantitative determination of bromine in highly brominated hydrocarbons, like hexabrombenzene, pentabromtoluene and hexabromnaphthalene, by a modified Stepanov's method replacing ethyl alcohol in the reaction by butanol.

Professor M. L. Palfray, in the Institut Catholique de Paris, has kindly called my attention to the fact that he applied the same method, with equally accurate results, in determining bromine in the derivatives of monobromometaxylenol.

The paper, in collaboration with Miss D. Sonntag, was published in *Bulletin de la Société chimique de France 47,* 118 (1930), and has been overlooked by me in quoting the references.

Received Jan. 23rd, 1932.

From the Fuel Technology Institute
Faculty of Chemico-technological Engineering
of the České vysoké učení technické, Prague.

SUR LA PRÉPARATION DES TRIMÉTHYLNAPHTALÈNES A PARTIR DU 2.6-DIMÉTHYLNAPHTALÈNE

par V. VESELÝ et F. ŠTURSA.

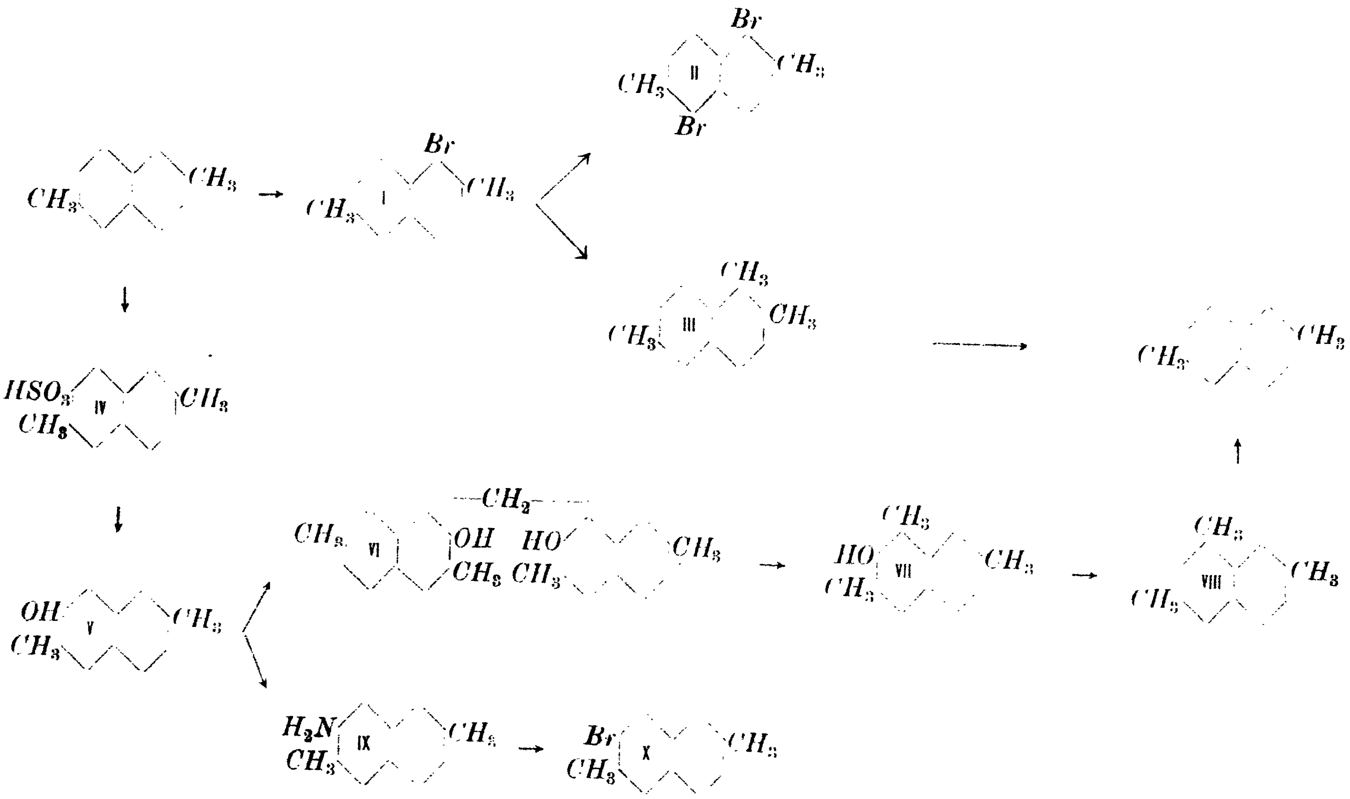
(Exécuté avec l'aide de la Masarykova Akademie Práce.)

Le présent travail avait pour but de reprendre l'étude des triméthylnaphtalènes dont un certain nombre a été obtenu lors de la dégradation des corps naturels. On arrive facilement à ces hydrocarbures en introduisant un groupe méthyle dans les diméthylnaphtalènes.

Comme produit de départ nous a servi pour le moment le 2.6-diméthylnaphtalène, mis en vente par la »Gesellschaft für Teerverwertung« à Duisburg-Meiderich (Allemagne) à l'état chimiquement pur. Quant à l'introduction du troisième groupe méthyle dans le noyau naphtalénique, nous l'avons effectuée de deux manieres différentes. L'une consiste à partir d'un dérivé halogéné, et de dédoubler l'halogénure de diméthyl-naphtylmagnésium sous l'action du sulfate méthylique.

Ce mode opératoire nous a permis d'obtenir le 1.2.6-triméthylnaphtalène, préparé déjà par A. Baeyer et V. Villiger[1]) par réduction du 1-bromométhyl-2.6-diméthylnaphtalène. Pour effectuer cette préparation, nous avons soumis le 2.6-diméthylnaphtalène à la bromuration, et nous avons obtenu, à côté du 1-bromo-2.6-diméthylnaphtalène I, un dérivé dibromé II, dans lequel le second atome de brome occupe, avec toute probabilité, la position 5. En remplaçant dans le corps monobromé I l'atome d'halogène par le groupe méthyle, nous sommes arrivés au 1.2.6-triméthylnaphtalène III. L'identité de cet hydrocarbure au triméthylnaphtalène de Baeyer et Villiger démontre en même temps que dans le dérivé monobromé I le brome occupe la position 1. (Voir p. 25.)

En essayant, d'autre part, d'arriver au même dérivé bromé en 1 par action de Cu_2Br_2 sur l'1-amino-2.6-diméthylnaphtalène diazoté, nous avons pu constater qu'il ne se forme dans cette réaction que le 2.6-diméthylnaphtalène.


CH₃
Br
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
HSO₃
OH
HO
CH₂
H₂N

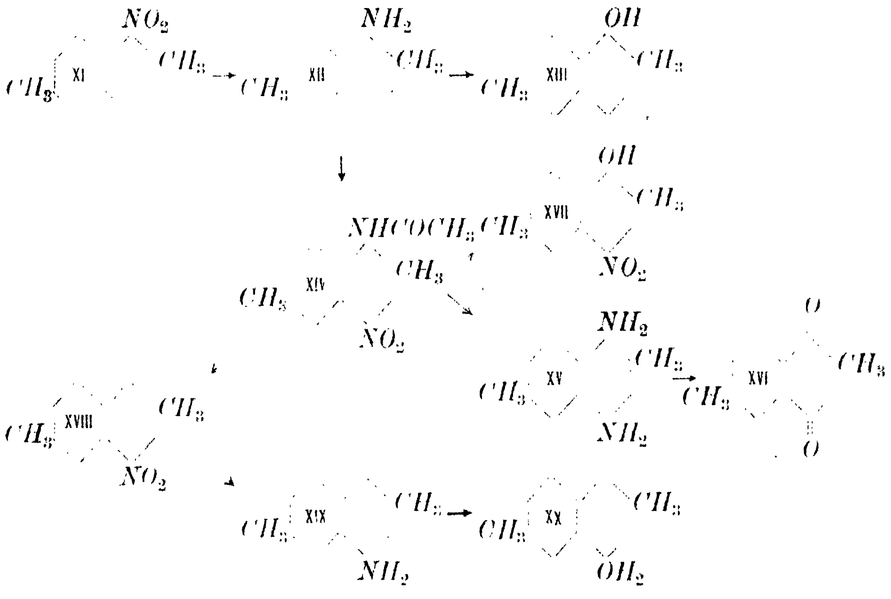
Pour obtenir le 2.6.8-triméthylnaphtalène, nous nous sommes servis de la méthode employée par Fries et Hübner[2]) dans la préparation du 1-méthyl-2-naphtol. En sulfonant le 2.6-diméthylnaphtalène à 70—80° d'après Weissberger et Kruber,[6]) nous avons obtenu l'acide 7-sulfonique IV qui, par fusion avec la potasse, nous a fourni le 2.6-diméthyl-1-naphtol V. Ce corps a été transformé, sous l'action de la formaldéhyde, en dihydroxy-tétraméthyl-dinaphtylméthane VI dont la réduction fournit un mélange de 2.6-diméthyl-7-naphtol V et de 2.6.8-triméthyl-7-naphtol VII. Lorsqu'on soumet ce dernier corps à la distillation avec la poudre de zinc, il se transforme en 2.6.8-triméthylnaphtalène VIII. Toutefois, le distillat contient encore une proportion considérable de 2.6-diméthylnaphtalène dont la présence ne peut être due qu'au dédoublement du triméthylnaphtalène. Pour nous en convaincre, nous avons fait passer les vapeurs du 2.6.8-triméthylnaphtalène sur de la pierre ponce mélangée de poudre de zinc et chauffée au rouge faible, et nous avons pu constater qu'il se forme, ici encore, le 2.6-diméthylnaphtalène. Ce résultat nous a conduit à répéter la même expérience sur le 1.2.6-triméthylnaphtalène ; nous avons trouvé que cet hydrocarbure perd dans ces conditions également un groupe méthyle avec formation de 2.6-diméthylnaphtalène. Par contre, le 1-méthylnaphtalène ainsi que le 1.6-diméthylnaphtalène se sont montrés stables au rouge. En raison de la présence de ces deux hydrocarbures dans le goudron de houille ce fait ne saurait étonner.

Les résultats de nos expériences nous conduisent à supposer que dans les naphtalènes plus que deux fois méthylés les méthyles occupant les positions α ne sont que légèrement fixés sur le noyau naphtalénique. S'il en était vraiment ainsi, le goudron de houille ne pourrait contenir que des tri- et tétraméthylnaphtalènes méthylés exclusivement en β.

Pour vérifier cette opinion, il nous aurait fallu essayer la stabilité du 2.3.6-naphtalène au rouge. Malheureusement, nous n'avons pas réussi, jusqu'ici, à préparer ce triméthylnaphtalène. En effet, ayant transformé le 2.6-diméthyl-7-naphtol V en naphtylamine IX, et celle-ci en dérivé monobromé X, nous nous sommes en vain efforcés de remplacer l'halogène par le méthyle; le dédoublement de l'halogénure de diméthyl-naphtyl-magnésium au moyen de sulfate méthylique n'a fourni que le 2·6-diméthyl-naphtalène.

Nous avons enfin préparé quelques dérivés du 2.6-diméthylnaphtalène qui n'étaient pas connus jusqu'ici. Par nitration nous en avons obtenu le dérivé nitré en 1, préparé pour la première fois par

F. Mayer et E. Alken,3) et par réduction de ce dernier la naphtylamine XII, décrite également par ces auteurs. En remplaçant le groupe amino par l'oxhydryle, nous avons obtenu le 2.6-diméthyl-1-naphtol XIII. Le dérivé acétylé de l'amine XII nous a fourni, dans la nitration, le 2.6-diméthyl-1-acétamino-4-nitro-naphtalène XIV. Nous en avons confirmé la constitution en le ramenant à la diamine XV qui se laisse facilement oxyder avec formation de la diméthylnaphtoquinone XVI, présentant les propriétés caractéristiques d'une quinone para. L'acétylnitramine XIV a été transformée d'une part en 2.6-diméthyl-4-nitro-1-naphtol XVII et, d'autre part, par élimination du groupe acétamino, en 2.6-diméthyl-4-nitronaphtalène XVIII; ce dernier corps nous a donné la naphtylamine XIX et le naphtol XX.



Partie expérimentale.

Bromuration du 2.6-diméthylnaphtalène. — Une solution de 40 *gr* d'hydrocarbure dans 50 *gr* de sulfure de carbone est additionnée, dans l'obscurité, goutte à goutte, de 44·4 *gr* de brome; on chauffe au bain-marie, à reflux, jusqu'à ce que le dégagement de *HBr* ait disparu. Après évaporation du solvant par distillation, on obtient une huile qui se solidifie bientôt en partie. Le produit solide est séparé de l'huile par essorage, et cristallisé deux fois dans la benzine de pétrole bouillant à 120°; le corps est en aiguilles incolores aplaties, peu solubles dans l'alcool, fondant à 160/161°. Rendement 11 *gr*. La teneur en brome montre qu'il s'agit d'un dérivé dibromé. Les deux atomes d'halogène occupent la position *α*, étant donné que le corps ne réagit pas avec le malonate d'éthyle sodé.[4]) Ayant constaté que le dérivé monobromé I présente le brome en position 1, il nous semble très vraisemblable que notre dérivé dibromé représente le 2.6-diméthyl-1.5-dibromonaphtalène II.

Dosage de brome:

Substance 0·1747 *gr*, $AgBr$ 0·2083 *gr*.
$C_{12}H_{10}Br_2$: Calculé Br 50·74 %.
Trouvé Br 50·95 %.

Après la séparation du dérivé dibromé il reste une huile que l'on soumet à une distillation sous pression réduite. Cette opération fournit 15 *gr* d'un produit de tête distillant sous 8 *mm Hg* jusqu'à 177°, tandis qu'il passe entre 177—180° 26 *gr* de 1-bromo-2.6-diméthylnaphtalène I huileux qui se prend bientôt en aiguilles incolores, fondant à 33/34°. Elles sont abondamment solubles dans l'éther de pétrole et dans l'acide acétique, moins solubles dans l'alcool méthylique dans lequel elles se laissent facilement cristalliser.

Dosage de brome:

Substance: 0·1778 *gr*, $AgBr$ 0·1430 *gr*.
$C_{12}H_{11}Br$: Calculé Br 34·01 %.
Trouvé Br 34·37 %.

1.2.6-Triméthylnaphtalène III. — Le bromure de 2.6-diméthyl-1-naphtylmagnésium est transformé, par action de sulfate diméthylique, en triméthylnaphtalène de la manière que nous avons décrite à propos de la préparation du 1.5-diméthylnaphtalène.[5]) 12 *gr* de dérivé monobromé I nous ont fourni, dans cette opération, 1·5 *gr* de 2.6-diméthylnaphtalène et 5·4 *gr* d'une huile qui donne avec la quantité équivalente d'acide picrique un picrate en aiguilles orangées, fusibles à 122/123°. Ce point de fusion concorde exactement avec celui du picrate de 1.2.6-triméthylnaphtalène obtenu par Baeyer et Villiger en réduisant le 1-bromométhyl-2.6-diméthylnaphtalène au moyen de la poudre de zinc en présence de HCl alcoolique. En dédoublant le picrate par le carbonate de sodium, on obtient l'hydrocarbure en lamelles fondant à 14°.

Analyse du picrate:

Substance 0·1023 *gr*, $N/10$ $NaOH$ 2·85 *cc*.
$C_{19}H_{17}O_7N_3$: Calculé 57·4 % d'acide picrique.
Trouvé 57·6 % d'acide picrique.

Acide 2.6-diméthylnaphtalène-sulfonique IV. — La sulfonation du 2.6-diméthylnaphtalène a été opérée de la manière décrite par R. Weissgerber et O. Kruber.[6]) Comme il ne s'agissait que de la préparation de l'acide sulfoné en 7, nous avons modifié la méthode de ces auteurs de la façon suivante: 110 *gr* de diméthylnaphtalène broyé sont introduits à 70—80° dans 120 *gr* de H_2SO_4 à 98%. Lorsque la masse, primitivement épaisse, devient liquide, on ajoute, en deux portions égales, 100 *gr* de H_2SO_4 à 90%, et on chauffe dans le même vase, plongé dans un bain d'huile, pendant une heure et demie à 140—150°. On peut ensuite faire subir au produit de la réaction deux traitements différents. L'un, le plus avantageux, consiste à ajouter suffisamment d'eau pour que le mélange réactionnel renferme 30% environ de H_2SO_4. Après refroidissement, il se dépose l'acide 7-sulfonique libre que l'on transforme en son sel de sodium. D'autre part, on peut diluer le mélange jusqu'à 10% de H_2SO_4 et séparer le sel sodique de l'acide sulfoconjugué par précipitation avec le sel marin. Toutefois, dans ce dernier cas, il est nécessaire de recristalliser le sel sodique une fois encore dans l'eau. L'acide 7-sulfonique libre est en lamelles nacrées, fusibles à 171/172°; son sel sodique forme également des lamelles nacrées. Rendement en sel sodique 120 *gr.*

2.6-Diméthyl-7-naphtol V. — La fusion du sel de l'acide 7-sulfonique a été opérée d'après les indications de Weissgerber et Kruber.[6]) Le naphtol obtenu fondait à 173/174°, donc à la température donnée par ces auteurs.

2.2'.6.6'-Tétraméthyl-7.7'-dihydroxy-8.8'-dinaphtylméthane VI. — 20 *gr* de 2.6-diméthyl-7-naphtol sont dissous dans 600 *cc* d'acide acétique à 50% bouillant; la liqueur est additionnée, à chaud, d'abord de 4·3 *gr* de formaldéhyde du commerce à 40%, et, après quelques minutes, de 12·5 *cc* d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange se prend bientôt en une bouillie contenant de fines aiguilles légèrement rosâtres. On sépare les dernières par essorage, on les lave à l'eau, et on les cristallise dans l'alcool ou dans la benzine de pétrole; ainsi purifiées, elles sont incolores et fusibles à 231°.

Analyse:

Substance 0·2050 *gr*, CO_2 0·6332 *gr*, H_2O 0·1380 *gr*.

$C_{25}H_{26}O_2$: Calculé C 83·8%, H 7·2%.
Trouvé C 84·2%, H 7·5%.

2.6.8-Triméthyl-7-naphtol VII. — Nous avons opéré la réduction du corps précédent, d'après Fires et Hübner,[2]) comme suit: 12 *gr* de tétraméthyl-dihydroxy-dinaphtylméthane VI sont dissous à chaud dans 950 *cc* de lessive de soude à 4%; on ajoute 13 *gr* de poudre de zinc, et on chauffe à reflux sur une toile métallique pendant 8 heures. Le corps VI se dédouble alors en triméthyl- et en diméthylnaphtol. Après refroidissement, on ajoute 1·2 *gr* de formaldéhyde, et on laisse réposer le tout pendant la nuit à la température ordinaire. Le diméthylnaphtol est alors à nouveau transformé en dérivé de dinaphtylméthane qui, après addition de 5 *gr* de poudre de zinc et après 8 heures de chauffage, subit un nouveau dédoublement en tri- et diméthylnaphtol. On répète les deux opérations deux fois encore, en ajoutant chaque fois la demi-quantité théorique de formaldéhyde avec la dose correspondante de poudre de zinc. Pour lui enlever le reste de diméthylnaphtol, on additionne le mélange de quelques gouttes de formaldéhyde; on sépare enfin le zinc et le tétraméthyl-dihydroxy-dinaphtylméthane par filtration. En acidulant le filtrat avec de l'acide chlorhydrique concentré, on précipite le triméthylnaphtol brut, coloré en rouge brunâtre. Par ébullition répétée avec de l'acide acétique à 5%, on le débarrasse des traces de diméthylnaphtol, après quoi on le cristallise dans l'acide acétique à 70%, avec décoloration à la carboraffine. On obtient ainsi le 2.6.8-triméthyl-7-naphtol en longues aiguilles incolores, facilement solubles dans l'éther de pétrole, dans la benzine de pétrole et dans l'alcool, fondant à 106/107°.

Analyse:

Substance 0·1707 *gr*, CO 0·5258 *gr*, HO 0·1183 *gr*.

$C_{13}H_{14}O$: Calculé C 83·8%, H 7·5%.

Trouvé C 84·0%, H 7·7%.

2.6.8-(= 1.3.7-)Triméthylnaphtalène VIII. — Pour obtenir cet hydrocarbure, nous avons soumis le naphtol précédent à la distillation avec la poudre de zinc. En suivant le mode opératoire de E. Fischer,7) nous avons procédé comme suit: Des fragments de pierre ponce de la grosseur de grains de pois, ont d'abord été humectés d'eau, puis mélangés avec de la poudre de zinc, et enfin desséchés pendant 5 heures à 150°. La pierre ponce ainsi préparée a été employée dans un tube à combustion monté de la manière suivante: Dans la partie antérieure on place une couche de 15 *cm* de ponce à qui suit d'abord une colonne contenant un mélange de 3 *gr* de triméthylnaphtol avec 20 *gr* de poudre de zinc, et ensuite une nouvelle couche de 30 *cm* de ponce. L'autre bout du tube, de 15 *cm* environ de long, reste vide. Le tube est placé dans une grille à combustion. En laissant passer un lent courant d'hydrogène, on chauffe d'abord les deux couches de ponce; après avoir porté ces parties au rouge sombre, on commence à chauffer le mélange de triméthylnaphtol avec le zinc. Les vapeurs sortant du tube se condensent en un liquide jaune qui, par extraction à la lessive de soude à $5^0/_0$, est débarrassé du triméthylnaphtol inaltéré. Après un jour environ, l'huile restante laisse déposer des cristaux qui se montrent identiques au 2.6-diméthylnaphtalène. Lorsqu'on sépare cet hydrocarbure par essorage, il reste une huile qui ne se laisse pas solidifier. Mélangée avec de l'acide picrique elle donne un picrate fondant à 143/144°. Sa teneur en acide picrique montre qu'il s'agit du 2.6.8-triméthylnaphtalène.

Analyse du picrate:

Substance 0·1393 *gr*, *N*/10 *NaOH* 3·85 *cc*.

$C_{19}H_{17}O_7N_3$: Teneur en acide picrique calculée $57{\cdot}4^0/_0$.

Teneur en acide picrique trouvée $57{\cdot}8^0/_0$.

2.6-Diméthyl-7-aminonaphtalène IX. — 25 *gr* de 2.6-diméthyl-7-naphtol V sont chauffés, à l'autoclave animé d'un mouvement de rotation, avec 105 *gr* de sulfite d'ammonium aqueux à $22^0/_0$ et 220 *gr* d'ammoniaque concentrée, pendant 6 heures à 250°. Le produit réactionnel est séparé par essorage, puis entraîné, en présence de *NaOH*, par la vapeur d'eau. L'amine obtenue cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fondant à 134/135°. Rendement 18 *gr*.

Dosage d'azote:

Substance 10·456 *mgr*, *N* 0·84 *cc* (28°, 736 *mm*).

$C_{12}H_{13}N$: Calculé *N* $8{\cdot}2^0/_0$.

Trouvé *N* $8{\cdot}4^0/_0$.

Le *2.6-diméthyl-7-acétaminonaphtalène* cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores, fondant à 233/234°.

Dosage d'azote:

Substance 19·975 *mgr*, *N* 1·30 *cc* (25°, 734 *mm*).

$C_{14}H_{15}ON$: Calculé *N* $6{\cdot}6^0/_0$.

Trouvé *N* $6{\cdot}9^0/_0$.

2.6-Diméthyl-7-bromonaphtalène X. — On obtient ce corps en diazotant la 2.6-diméthyl-7-naphtylamine et en dédoublant le diazoïque obtenu au moyen de bromure cuivreux. Cristallisé deux fois dans l'alcool, le diméthylbromonaphtalène fond à 138/139°.

Les eaux mères renferment une certaine quantité de 2.6-diméthylnaphtalène formé dans cette réaction.

Dosage de brome:

Substance 0·1408 *gr*, $AgBr$ 0·1120 *gr*.

$C_{12}H_{11}Br$: Calculé Br 34·04%.
Trouvé Br 33·85%.

Nos efforts de transformer ce diméthyl-bromonaphtalène en 2.6.7-triméthylnaphtalène sont restés sans résultat. L'action du sulfate diméthylique sur le bromure de diméthylnaphtylmagnésium n'a fourni que le 2.6-diméthylnaphtalène.

2.6-Diméthyl-1-naphtol XIII. — Le 2.6-diméthyl-1-nitronaphtalène XI, préparé d'après F. Mayer et E. Alken,[8]) a été réduit, par action de fer en milieu acétique, en diméthyl-naphtylamine XII. Par diazotation de cette amine en milieu sulfurique, et par décomposition du produit obtenu au moyen de H_2SO_4 dilué de son poids d'eau, on arrive au naphtol XIII qui, purifié par l'entraînement à la vapeur d'eau et par cristallisation dans la benzine de pétrole (bouillant à 120°), forme des aiguilles incolores, fusibles à 133°.

Analyse:

Substance 0·2710 *gr*, CO_2 0·8294 *gr*, H_2O 0·1700*gr*.

$C_{12}H_{12}O$: Calculé C 83·7%, H 6·9%.
Trouvé C 83·5%, H 7·0%.

2.6-Diméthyl-4-nitro-1-acétaminonaphtalène XIV. Une solution chaude de 30 *gr* de 2.6-diméthyl-1-acétaminonaphtalène dans 250 *gr* d'acide acétique anhydre est rapidement refroidie, de sorte que l'on obtient une bouillie renfermant des cristaux très minces. On ajoute 14 *gr* de HNO_3 (d = 1·525), en ayant soin que la température ne dépasse pas 40°, et on chauffe pendant quelques minutes sur le bain-marie. La solution limpide abandonne, après refroidissement, des cristaux jaunes qui sont essorés, puis cristallisés dans l'acide acétique anhydre ou dans l'alcool. La nitroacétnaphtalide obtenue est en aiguilles jaunes, fusibles à 260°.

Dosage d'azote:

Substance 9·98 *mgr*, N 0·98 *cc* (26°, 734 *mm*).

$C_{14}H_{14}O_3N_2$: Calculé N 10·8%.
Trouvé N 10·9%.

Le *2.6-diméthyl-4-nitro-1-aminonaphtalène* obtenu par chauffage de son dérivé acétylé XIV avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, cristallise dans le benzène ou dans l'alcool en aiguilles brunes, fondant à 194/195°.

Dosage d'azote:

Substance 9·762 *mgr*, N 1·20 *cc* (27°, 740 *mm*).
$C_{12}H_{12}O_2N_2$: Calculé N 12·9 $^0/_0$.
Trouvé N 12·9 $^0/_0$.

2.6-Diméthyl-4-nitro-1-naphtol XVII. — Ce corps a été obtenu à partir de la nitramine précédente. Le remplacement du groupe amino par l'oxhydryle a été effectuée de la façon décrite à propos de la préparation du diméthylnaphtol XIII. Cristallisé dans l'acide acétique avec décoloration à la carboraffine, le naphtol XVII forme des aiguilles jaunes, fusibles à 137/138°.

Dosage d'azote:

Substance 20·027 *mgr*, N 1·19 *cc* (26°, 734 *mm*).
$C_{12}H_{11}O_3N$: Calculé N 6·5 $^0/_0$
Trouvé N 6·3 $^0/_0$.

2.6-Diméthyl-1.4-diaminonaphtalène XV. — Nous avons obtenu cette diamine en partant de la nitramine correspondante, et cela par réduction au moyen de $SnCl_2$ et HCl concentré. La base cristallise dans la benzine de pétrole (bouillant à 100—110°) en aiguilles incolores, fondant à 134/135°.

Dosage d'azote:

Substance 10·235 *mgr*, N 1·46 *cc* (27°, 737 *mm*).
$C_{12}H_{14}N_2$: Calculé N 15·0 $^0/_0$
Trouvé N 15·0 $^0/_0$.

2.6-Diméthyl-1.4-naphtoquinone XVI. — Nous avons opéré l'oxydation de la 2.6-diméthyl-1.4-diamine XV d'une manière analogue à celle décrite par Fries et Lohmann à propos de la préparation de la 2-méthyl-1.4-naphtoquinone. La solution de l'hydrochlorure de la diamine dans l'acide acétique anhydre est additionnée de $FeCl_3$ dissous dans le même solvant. On porte à l'ébullition, et on entraîne par la vapeur d'eau la quinone obtenue. Le corps est en aiguilles jaune citron, fondant à 136/137°; son point de fusion concorde exactement avec celui de la 2.6-diméthylnaphtoquinone obtenue par Baeyer et Villiger 9) lors de l'oxydation de l'acide 2.6-diméthyl-1-naphtoïque, et par Weissgerber et Kruber, 10) par oxydation du 2.6-diméthylnaphtalène au moyen de CrO_3.

2.6-Diméthyl-4-nitronaphtalène XVIII. — Ce corps a été préparé en diazotant la 2.6-diméthyl-4-nitro-1-naphtylamine et en dédoublant le sel de diazonium par l'alcool. Le produit obtenu a été entraîné par la vapeur d'eau et cristallisé dans l'alcool méthylique; il est en aiguilles jaunes, fondant à 84/85°.

Dosage d'azote:

Substance 16·517 *mgr*, N 1·12 *cc* (27°, 740 *mm*).

$C_{12}H_{11}O_2N$: Calculé N 7·0%
Trouvé N 7·1%.

2.6-Diméthyl-4-aminonaphtalène XIX. — Nous avons obtenu cette amine par réduction du dérivé nitré au moyen de fer en milieu acétique. Purifiée par distillation à la vapeur d'eau et par cristallisation dans l'éther de pétrole, elle est en aiguilles incolores, fusibles à 93/94°.

Dosage d'azote:

Substance 11·895 *mgr*, N 0·93 *cc* (26°, 740 *mm*).

$C_{12}H_{13}N$: Calculé N 8·2%
Trouvé N 8·3%.

Le *2.6-diméthyl-4-acétaminonaphtalène* cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores, fusibles à 207/208°.

Dosage d'azote:

Substance 15·301 *mgr*, N 0·98 *cc* (28°, 736 *mm*).

$C_{14}H_{15}ON$: Calculé N 6·6%
Trouvé N 6·7%.

2.6-Diméthyl-4-naphtol XX. — Ce corps a été obtenu à partir de l'amine correspondante de la manière décrite à propos de la préparation du 2.6-diméthyl-1-naphtol. Cristallisé dans l'éther de pétrole, il fond à 105/106°. Il ne montre pas de dépression du point de fusion avec le 2.6-diméthyl-4-naphtol obtenu d'après Weissgerber et Kruber[6]) à partir de l'acide sulfonique correspondant.

Laboratoire de Chimie organique
à l'École Polytechnique tchèque de Brno
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

1) *Ber.* 1899, *32*, 2447.
2) *Ber.* 1906, *39*, 435.
3) *Ber.* 1922, *55*, 2280.
4) Comparer F. Mayer et A. Sieglitz: *Ber.* 1922, *55*, 1843.
5) *Collection*, 1931, *3*, 430.
6) *Ber.* 1919, *52*, 358.
7) Anleitung z. Darstellung org. Praeparate, 1908.
8) *Ber.* 1921, *54*, 2918.
9) *Ber.* 1899, *32*, 2444.
10) *Ber.* 1919, *52*, 356.

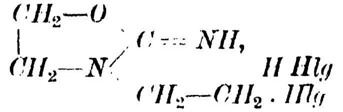
SUR LES BIS-HALOGÉNOETHYLAMINES. II.

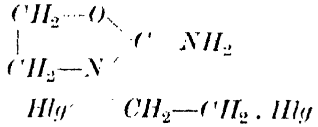
par V. PRELOG et G. J. DŘÍZA.

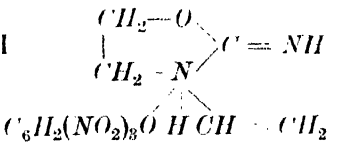
Dans notre mémoire antérieur[1]) nous avons montré que l'action du cyanate de potassium sur les hydrohalogénures des bis-β-halogénoéthyles donne naissance à des hydrohalogénures cristallisés de formule empirique $C_5H_9ON_2Hlg . H Hlg$, auxquels nous attribuions la constitution d'hydrohalogénures de 2-imino-3-β-halogénoéthyloxazolidines (I). Il est vrai qu'on peut également leur assigner la structure tautomère d'halogénures de 2-amino-3-β-halogénoéthyloxazolinium (II). La stabilité relativement grande de nos corps vis-à-vis des acides minéraux parlerait en effet en faveur de cette formulation.[2])

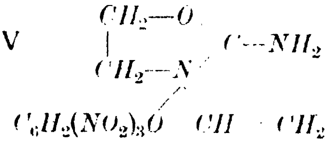
De même que chez les autres 2-iminooxazolidines on ne saurait, ici non plus, décider d'une manière convaincante laquelle des deux formulations tautomères est préférable.

Bien plus que vis-à-vis des acides minéraux, les hydrohalogénures de 2-imino-3-β-halogénoéthyloxazolidines se montrent sensibles vis-à-vis des hydroxydes alcalins en solution alcoolique. Sous l'action de 1 molécule d'alcali alcoolique il ne se forme pas l'oxazolidine libre mais un mélange de corps dont aucun n'a pu être isolé à l'état cristallisé. Nous avons été plus heureux en faisant agir 2 molécules d'alcali alcoolique sur 1 mol. d'hydrobromure de 2-imino-3-β-bromoéthyloxazolidine. Des produits de cette réaction nous avons extrait, sous la forme du picrate peu soluble dans l'alcool, une base nouvelle, exempte de chlore. Le dit picrate $C_{11}H_{11}O_8N_5$ possède l'intéressante propriété de fournir de l'*acétaldéhyde* sous l'action des acides dilués, ce qui fait voir qu'il s'agit là d'un dérivé de la *vinylamine*, très rare celle-ci. Lorsque le produit obtenu de notre picrate par l'acide bromhydrique étendu est chauffé à 180° (en tube scellé) avec de l'acide bromhydrique fumant, il y a formation de *bromure d'ammonium* et d'*hydrobromure de bromoéthylamine* que l'on identifie sous la forme de son picrate. Ces faits s'expliquent le plus facilement en admettant pour le picrate la formule soit III, soit IV, c'est-à-dire celle d'un sel de 2-imino-3-vinyl-oxazolidine ou de 2-amino-3-vinyloxazolinium. Ajoutons que nous donnons la préférence à la seconde formule parce qu'elle présente un azote pentavalent.

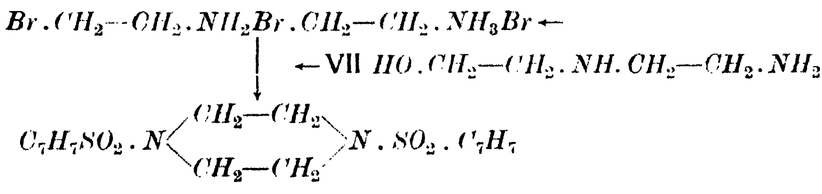
I


II


III


IV


Dans les eaux mères après le dit picrate nous avons éliminé l'acide picrique au moyen de l'acide bromhydrique dilué. Le produit sirupeux obtenu a été chauffé ensuite à 180°, en tube scellé, avec de l'acide bromhydrique fumant. Du mélange d'hydrobromures formés nous avons réussi à isoler, par le méthanol, deux fractions. L'une d'elles, celle qui était moins soluble dans le méthanol, était formée par le *dihydrobromure d'éthylènediamine;* l'autre, plus facilement soluble dans le méthanol, de composition $C_4H_{13}N_2Br_3$, constituait le *dihydrobromure de N-β-bromoéthyl-éthylènediamine* (V). Traitée par le chlorure *p*-toluène-sulfonique elle s'est transformée en *bis-p-toluène-sulfopiperazide* (VI). Étant donné que le dihydrobromure de *N*-β-bromo-éthyl-éthylènediamine ne se trouve pas décrit dans la littérature, nous l'avons, de plus, préparé à partir de la β-hydroxyéthylènediamine déjà connue (VII) par action d'acide bromhydrique fumant à 180°. Le produit ainsi obtenu était complètement identique à celui signalé plus haut.

V

VII
VI

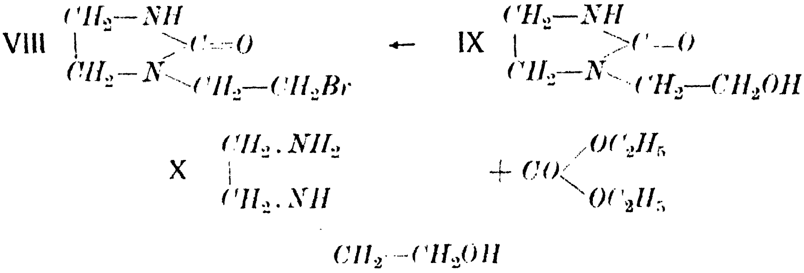
$Br.CH_2-CH_2.NH_2Br.CH_2-CH_2.NH_3Br$

$HO.CH_2-CH_2.NH.CH_2-CH_2.NH_2$

La formation des deux produits se laisse interprêter de plusieurs manières. Ainsi, on peut admettre qu'une partie de la 2-imino-3-β-bromoéthyl-oxazolidine mise en liberté subit une transposition moléculaire en 1-β-bromoéthyl-imidazolidone-2 (VIII). L'action de la deuxième molécule d'alcali engendrerait le groupe vinyle qui se détacherait sous forme d'aldéhyde acétique, ce qui expliquerait également la formation du dihydrobromure d'éthylène-diamine dans les produits d'hydrolyse. — Il serait également facile de comprendre la formation du dihydrobromure de *N*-β-bromoéthyl-éthylènediamine à partir de ces produits. D'ailleurs, on peut encore supposer que le groupe bromoéthyle se fixe sur l'azote du groupe imino ou amino. Le produit de cette addition fournirait par l'acide bromhydrique aisément le dihydrobromure de *N*-β-bromoéthyl-éthylènediamine.

La formation du dihydrobromure d'éthylènediamine supposerait, par contre, un détachement de bromure d'éthylène qui n'aurait certainement pu échapper à notre attention.

Quant à la 1-β-bromoéthyl-imidazolidone-2 supposée comme produit intermédiaire, nous avons essayé de la préparer synthétiquement par action d'acide bromhydrique sur la *N*-β-hydroxyéthyl-imidazolidone-2 (IX). Et nous avons obtenu ce nouveau corps en faisant agir le carbonate d'éthyle sur la *N*-β-hydroxyéthyl-éthylènediamine (X). Toutefois, le traitement par HBr ne nous a point donné, jusqu'ici, de produit cristallisé.



Par action de 2 molécules de potasse alcoolique sur l'hydrochlorure de 2-imino-3-β-chloroéthyloxazolidine nous avons également obtenu le picrate de 2-amino-3-vinyl-oxazolinium, et des eaux mères après ce sel seulement le dihydrobromure de *N*-β-bromoéthyl-éthylènediamine. Par contre, nous n'avons pu isoler le dihydrobromure d'éthylènediamine.

Partie expérimentale.

Action des alcalis alcooliques sur l'hydrobromure de 2-imino-3-β-bromoéthyloxazolidine.

Si on n'emploie qu'une seule molécule d'hydroxyde alcalin on obtient — ainsi que nous l'avons signalé dans la partie générale de notre mémoire — uniquement des produits sirupeux fournissant avec l'acide picrique, comme aussi avec le picrate de sodium, des picrates huileux.

Picrate de 2-amino-3-vinyl-oxazolinium ou de 2-imino-3-vinyl-oxazolidine.

39 *gr* d'hydrobromure de 2-imino-3-β-bromoéthyloxazolidine, dissous dans 200 *cc* d'alcool absolu, sont additionnés, lentement et en mélangeant, d'une solution de 6·6 *gr* de sodium métallique dans 100 *cc* d'alcool à 96°/₀. L'addition terminée, le mélange réactionnel est maintenu pendant quelques heures en ébullition, au bain-marie et à reflux. Après refroidissement, le bromure de sodium séparé est écarté par essorage, le filtrat est concentré à la consistance d'un sirop auquel on ajoute ensuite une solution concentrée chaude de 23 *gr* d'acide picrique dans l'alcool. Le refroidissement du mélange fait déposer 17 *gr* d'un picrate fusible à 170°. Le produit est purifié par cristallisation dans l'eau chaude, dans laquelle il est peu soluble, et fond alors à 178° (non corr.). Il est analysé après dessiccation à 76° dans le vide en présence de chlorure de calcium.

Substance: 0·2052 *gr*; H_2O 0·0637 *gr*, CO_2 0·2893 *gr*.
6·793 *mgr*; N_2 1·186 *cc*, (16°, 746 *mm*).

$C_{11}H_{11}O_8N_5$: Calculé C 38·71°/₀, H 3·22°/₀, N 20·53°/₀.
(341·0) Trouvé C 38·46°/₀, H 3·45°/₀, N 20·24°/₀.

12 *gr* de ce picrate ont été décomposés par un excès d'acide bromhydrique, puis chauffés pendant un temps court au bain-marie, ce qui fit apparaître une forte odeur d'*aldéhyde crotonique*. L'acide picrique mis en liberté a été éliminé par filtration et par épuisement à l'éther. La couche aqueuse a été concentrée dans le vide, le sirop résiduel a été chauffé avec de l'acide bromhydrique fumant pendant 2 heures à 160—200° (en tube scellé). Le produit réactionnel a été étendu d'eau, décoloré à la carboraffine, puis concentré à sec dans le vide. Le résidu cristallisé a été repris dans du méthanol chaud; l'éther précipitait de cette solution de menus cristaux (cubes) fortement hygroscopiques qui dégageaient de l'ammoniac sous l'action des lessives alcalines, coloraient le réactif de Nessler et donnaient du bromure d'argent par l'azotate de ce métal. C'est ce qui nous fit conclure qu'on est en présence de ***bromure d'ammonium***. Les eaux mères ont été privées de leur bromure d'ammonium, autant que possible, au moyen d'alcool absolu, puis précipitées par du picrate de sodium. Le picrate séparé, recristallisé dans l'alcool, fondait vers 100° (non corr.).

La dessiccation à 76° dans le vide sur $CaCl_2$ fit monter le point de fusion à 129° (non corr.). L'analyse et le point de fusion du produit s'accordent au *picrate de bromoéthylamine.*3)

Substance: 7·764 *mgr*; N_2 1·080 *cc* (15°, 738 *mm*).

$C_8H_9O_7N_4Br$: Calculé N 15·87%.
(352·9) Trouvé N 16·01%.

Sous l'action de l'acide sulfonique à 33% le picrate de 2-amino-3-vinyl-oxazolinium perdait de l'*acétaldéhyde*. Nous avons pu le reconnaître à son odeur, par la réaction au nitroprussiate de sodium en présence de diéthylamine, et, enfin, par sa transformation en 2.4-dinitrophénylhydrazone[5]) qui fondait entre 146 et 147° (non corr.) après recristallisation dans l'alcool.

Eaux mères après le picrate de 2-amino-3-vinyl-oxazolinium.

Nous les avons concentré au bain-marie, puis, de même que chez le picrate, décomposé par un excès d'acide bromhydrique à 20%. Après l'écartement de l'acide picrique (par essorage et épuisement à l'éther), le résidu concentré a été chauffé, en tube scellé, pendant 2 heures à 120° puis 4 heures à 180°. Après l'ouverture des tubes, dans lesquels régnait une surpression considérable (CO_2), le contenu a été étendu d'eau, décoloré à la carboraffine, évaporé dans le vide. Le résidu cristallisé a été chauffé avec du méthanol, qui laissait non dissoute une partie du produit. Ce reste insoluble a été dissous dans de l'eau bouillante et additionné d'alcool. Le mélange sépara de menus cristaux blancs, non fusibles au-dessous de 260°, et dont l'analyse correspond au dihydrobromure d'éthylènediamine.

Substance (séchée à 56° dans le vide sur $CaCl_2$):
5·283 *mgr*; N_2 0·578 *cc* (19°, 741 *mm*).

$C_2H_{10}N_2Br_2$: Calculé N 12·62%.
(221·8) Trouvé N 12·47%.

Par action de picrate de sodium le corps a donné un picrate fondant à 234° (non corr.) avec décomposition. La littérature donne pour le dipicrate d'éthylènediamine le point de fusion 233—235°.

Dihydrobromure de N-β-bromoéthyl-éthylènediamine.

Il s'est séparé par refroidissement de la solution méthanolique. Purifié par recristallisation dans le même solvant, il fond à 172° (non corr.). Pour l'analyse, le sel a été séché à 76° dans le vide sur $CaCl_2$.

Substance: 0·1088 *gr*; CO_2 0·0590 *gr*, H_2O 0·0386 *gr*.
0·1779 *gr*; $AgBr$ 0·3038 *gr*.
7·755 *mgr*; N_2 0·572 *cc* (13°, 743 *mm*).

$C_4H_{13}N_2Br_3$: Calculé C 14·6%, H 3·95%, N 8·52%, Br 72·92%.
(328·7) Trouvé C 14·79%, H 3·95%, N 8·61%, Br 72·67%.

Une solution de ce sel a été additionnée de chlorure *p*-toluènesulfonique, puis chauffée au bain-marie et alcalinisée lentement par une lessive à 20% jusqu'à obtention d'une alcalinité persistante. Le dérivé *p*-toluènesulfonique, insoluble dans l'alcali, a été recristallisé dans beaucoup d'acide acétique anhydre, ce qui a donné de menus cristaux fondant à 292° (non corr.). Pour l'analyse, le corps a été séché pendant quelques jours dans le vide en présence de soude caustique solide.

Substance: 0·2568 *gr*; $BaSO_4$ 0·2997 *gr*.
6·739 *mgr*; N_2 0·421 *cc* (24°, 740 *mm*).

$C_{18}H_{22}O_4N_2S_2$: Calculé S 16·27%, N 7·10%.
(394·1) Trouvé S 16·03%, N 7·00%.

Un produit de contrôle, préparé d'après Howard et Marckwald,6) présentait les mêmes propriétés.

A partir de la N-β-hydroxyéthyl-éthylènediamine, le corps a été obtenu de la manière suivante: 11·0 *gr* de cette diamine, préparée suivant le procédé Knorr et Browndson7) ont été mis en solution par 65 *gr* d'acide bromhydrique à 48%, puis saturés à 0° par du gaz bromhydrique sec. Le liquide a été chauffé, en tubes scellés, 1 heure à 120°, une autre heure à 160—170°. Le contenu des tubes a été évaporé à sec, le résidu a été repris par du méthanol chaud, décoloré à la carboraffine, puis abandonné à la cristallisation. Ces opérations ont donné 13 *gr* d'un produit cristallisé dont les propriétés et l'analyse concordaient avec celles du corps décrit ci-dessus.

Dipicrate. — On l'obtient en faisant agir le picrate de sodium sur le dihydrobromure. Cristallisé dans l'alcool à 96% chaud, le produit se ramollit vers 170° pour noircir vers 230° (non corr.). Pour l'analyse il a été séché à 76° dans le vide calcique.

Substance: 6·545 *mgr*; N_2 1·020 *cc* (18°, 729 *mm*).

$C_{16}H_{17}O_{14}N_8Br$: Calculé N 17·92%.
(625·9) Trouvé N 17·54%.

N-β-hydroxyéthyl-imidazolidone-2.

10·5 *gr* de N-β-hydroxyéthyl-éthylènediamine et 11·8 *gr* de carbonate d'éthyle ont été chauffés, en tube scellé, 2 heures à 110° puis 3 heures à 180°. Le produit réactionnel a été concentré dans le vide, et le résidu obtenu a été abandonné à un endroit très froid. La masse cristalline a été débarrassée des impuretés goudronneuses sur une assiette poreuse. Il nous a été impossible de trouver un solvant convenable pour recristalliser notre produit, de sorte que nous avons dû l'analyser après l'avoir simplement desséché à 76° dans le vide calcique.

Substance: 4·481 *mgr*; N_2 0·839 *cc* (16°, 738 *mm*).

$C_5H_{10}O_2N_2$: Calculé N 21·54%.
(130·0) Trouvé N 21·48%.

Le traitement de ce corps par l'acide bromhydrique à 100° (sous pression) ne nous a donné aucun produit cristallisé.

Action d'alcali alcoolique sur l'hydrochlorure de 2-imino-3-β-chloroéthyloxazolidine.

A une solution de 18 *gr* de ce sel dans 100 *gr* d'alcool absolu on a ajouté d'un seul coup une solution de 4·6 *gr* de sodium métallique dans 100 *gr* d'alcool à 96%. Après plusieurs heures d'ébullition, le chlorure de sodium séparé (11·5 *gr*) a été écarté par essorage, le filtrat a été concentré dans le vide, et le sirop obtenu a été précipité par 22 *gr* d'acide picrique dissous dans de l'alcool chaud. Ces opérations ont fourni 18 *gr* de picrate de 2-amino-3-vinyloxazolinium fondant à 168° (non corr.).

Des eaux mères après ce picrate on a pu extraire, de manière analogue à celle décrite à propos de l'hydrobromure de 2-imino-3-β-bromoéthyl-oxazolidine, 6·5 *gr* de dihydrobromure de N-β-bromoéthyl-éthylènediamine, fusible à 172° (non corr.) après recristallisation.

Laboratoire de la maison O. J. Dříza
Prague-Holešovice.

Bibliographie:

¹) *Collection 3* 1931, 578.
²) *Annalen 442* (1925), 130—149: *447* (1926), 259—284: *467* (1928), 240—274.
³) *Berichte 21* (1888), 568.
⁴) Rosenthaler, *Der Nachweis org. Verb.* 1914, 124.
⁵) *Journ. Am. Chem. Soc. 52* (1930), 2955.
⁶) *Ber. 32* (1899), 2041.
⁷) *Ber. 35* (1902), 4470.

B. STEHLÍK:

BIBLIOGRAPHIE DES PUBLICATIONS CHIMIQUES TCHÉCOSLOVAQUES.*)

BIBLIOGRAPHY OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL PUBLICATIONS.*)

J. Baborovský and B. Bürgel: The electrokinetic potential ζ on a ceramic diaphragm and on a parchment paper membrane measured by the method of steaming potentials. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1931, *3*.

J. Bečka: Über die praktische Anwendung der colorimetrischen Magnesiumbestimmung in der Biochemie. *Biochem. Z.* 1931, *233*, 118.

F. Běhounek: Erwiderung auf die Bemerkungen von Frl. St. Maracineanu. *Physikal. Z.* 1930, *31*, 1038.

F. Běhounek: Über die γ-Strahlen des Kaliums. *Z. Physik.* 1931, *69*, 654.

F. Běhounek a J. Heyrovský: Úvod do radioaktivity. (Introduction to radioactivity.) *Kruh*, sv. 9, 116 pp., Jednota čsl. matem. a fys., Praha 1931.

E. Bělavský und G. Wanek: Die Gerbstoffbilanz bei der Extraction der Fichtenrinde. *Gerber* 1931, *57*, 11, *Ledertechn. Rdsch.* 1931, *23*, 1.

J. Bělehrádek: Der physiko-chemische Mechanismus der Wärmeanpassung. *Protoplasma* 1931, *12*, 406.

J. Bergauer: Note sur la préparation du Spir. Saponis Kalini. *Čas. čsl. lékárnictva* 1931, *11*, 115.

O. Bergauerová-Walterová: Préparation de teintures de drogues fraîches ou sèches. *Čas. čsl. lékárnictva* 1931, *11*, 209.

R. Brdička: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXII. A study of hydrolysis of cobaltous chloride. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1931, *3*, 396.

J. Brzek: Složení řepy a šťav o abnormálně příznivém kvocientu. (Zusammensetzung der Rübe und der Säfte von abnormal günstigen

---

*) Voir la page 188 du tome 1 de ce journal.

*) See p. 188 of vol. 1 of this journal.

Quotienten.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 717; *Z. Zuckerind. Czech.* 1931, *56*, 31.

A. Byčichin: Amélioration apportée au dosage des nitrates au moyen de la brucine. *Chem. Listy* 1931, *25*, 302.

V. Čupr: Sur les titrages physico-chimiques. (Revue.) *Chem. Listy* 1931, *25*, 283, 303, 327.

V. Čupr: Über die Salzhydrolyse. *Z. anorg. Chem.* 1931, *198*, 310.

V. Čupr: Ein einfacher Thermostat für 20°, dessen Temperaturregulierung von der Zimmertemperatur unabhängig ist. *Z. Electrochem.* 1931, *37*, 129.

V. Čupr und O. Viktorin: Experimenteller Beitrag zum Studium der Wasserstoffelektrode. *Z. anorg. Chem.* 1931, *198*, 365.

V. Dolejšek and A. Němejcová: Combined photographic effects of kathode rays, X-rays and other radiations. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1931, *3*, 536.

A. Dolinek: O vlivu přimíchání jiného cukru na číslo afinovatelnosti suroviny. (Über den Einfluss des Beimischens von anderem Zucker auf dessen Affinationszahl.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 701; *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *56*, 31.

A. Dolinek: Studie o přístroji ke stanovení afinovatelnosti suroviny na základě rychlosti rozpouštění cukru. (An apparatus for estimation of refinability of raw sugar based on its velocity of dissolution.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 525.

L. Dostál: Studie saturační. I. Podmínky práce v polotovárním zařízení. II. Paralelní saturace. III. Paralelní filtrace. Vliv tlaku CO_2 a teploty na filtrovatelnost. IV. Vliv konečné alkality I. saturace a způsobu čeření na filtrovatelnost. (Saturationsstudien. I. Arbeitsbedingungen bei halbfabrikmässiger Einrichtung. II. Parallelsaturationen. III. Parallelfiltrationen. Einfluss des CO_2-Druckes und der Temperatur auf die Filtrierfähigkeit. IV. Einfluss der Endalkalität der I. Saturation und der Art der Scheidung auf die Filtrierfähigkeit.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 303, 409, 441, *50*, 91; *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *55*, 555, *56*, 1, 25, 169.

L. Dostál: Studie saturací s vracením kalné šťávy. I. Obecná část. II. Vliv styku šťávy s kalem po saturaci. III. Srovnání saturace obyčejné s Pšeničkovou. (Studien der Saturationsverfahren mit Rückführung des Schlammsaftes. I. Allgemeiner Teil. II. Einfluss der Berührung des Saftes mit Kalk nach der Saturation. III. Vergleich der gewöhnlichen Saturation mit dem Pšenička-Verfahren.) *Listy cukrovar.* 1931, *50*, 125, 141; *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *56*, 177, 189.

J. V. Dubský, F. Brychta et M. Kuraš: Contribution à l'étude analytique des réactions des oximes. *Pub. Fac. Sci. Univ. Masaryk* 1930, (129).

J. V. Dubský and V. Dostál: Manipulations with the hydrogen sulphide in the qualitative analysis. *Chem. Obzor* 1931, *6*, 268.

J. V. Dubský et A. Langer: Combinaisons complexes de cobalt avec la diphényléthylène-diamine. *Pub. Fac. Sci. Univ. Masaryk* 1931, (145).

J. V. Dubský et M. Nevřalová: Sels basiques comme impureté de l'azotate de zinc du commerce. *Chem. Listy* 1931, *25*, 373.

J. V. Dubský et A. Okáč: Les sels cuivriques de l'acide quinoléique. *Collection* 1931, *3*, 465.

J. V. Dubský et A. Sokol: Sels complexes internes de cuivre et de nickel du produit de condensation de l'aldéhyde *o*-oxybenzoïque avec l'éthylènediamine. *Collection* 1931, *3*, 548.

J. Formánek: Rozbor a posuzováni motorových paliv, minerálních olejů a tuků. (Analysis and valuation of motor fuels, mineral oils and fats.) Jednota čsl. matem. a fys., Praha 1931, pp. 374.

J. Frejka, J. Zika et J. Hamerský: Sur la tétranitrosopyrocatéchine et quelques-uns de ses dérivés. *Collection* 1931, *3*, 550.

A. Glazunov: Sur une méthode d'analyse électrolytique des alliages. *Chem. Listy* 1931, *25*, 352.

A. Glazunov and J. Krieglstein: Practical conditions of nickel precipitation from a solution of $NiSO_4$ (nickel plating) and influence of various factors on the cathodic deposit. *Chem. Obzor* 1931, *6*, 202, 225.

J. Havlík: Mesure de la concentration en ions $H^{\cdot}$ à l'aide d'une microélectrode à hydrogène. *Čas. čsl. lékárnictva* 1931, *11*, 237.

F. Halla a E. Mehl: O povrchové změně cukrovinek účinkem rekrystalisace. (Über oberflächliche Veränderungen von Zuckerwaren durch Rekristallisation.) *Listy cukrovar.* 1931, *50*, 144; *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *55*, 551.

J. Hampl: Das Stickstoffproblem und seine Lösung im mährisch-schlesischen Lande mit Rücksicht auf die Wasserkraftausnützung. *Sbornik Čsl. Akad. zeměděl.* 1931, *6* A, 133.

A. Hamzík: Zur Krystallisation des Protoporphyrins. *Z. physiol. Chem.* 1931, *196*, 195.

F. Herčík: Monomolekulare Schichten bei Eiweisskörpern. *Kolloid-Z.* 1931, *56*, 1.

F. Herčík: Biochemie des Rous-Sarkoms der Hühner. I. Biophysik. Die Veränderungen der Krystallform des Natriumchlorids. *Z. Krebsforsch.* 1930, *33*, 146.

J. Heyrovský: Određivanje kisika polarografičkom metodom. (Estimation of oxygen by the polarographic method.) *Arh. Hemiju* 1931, *5*, 163.

J. Heyrovský and E. Vascautzanu: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXIV. Disappearence of adsorption currents at the electrocapillary zero potential. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1931, *3*, 418.

V. Jelínek: Universal gas regulator. *Chem. Obzor* 1931, *6*, 293.

A. Jílek et V. Vicovský: Contribution au dosage, au moyen de l'hydrate d'hydrazine, du fer en présence du manganèse. *Collection* 1931, *3*, 379.

A. Jílek and V. Vicovský: The use of hydroxyquinoline, strychnine and brucine for gravimetric estimation of vanadium, and of quinoline for the separation of vanadium from chromium. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1931, *4*, 1.

R. Jindřichová: Nouvel essai pour déceler l'addition de substances alcalines au lait. *Chem. Listy* 1931, *25*, 398.

W. Kemula: Über Heyrovskýs elektroanalytische »polarographische« Methode und ihre Anwendung in der theoretischen und praktischen Chemie. *Z. Elektrochem.* 1931, *37*, 379.

Z. F. Klan: Microchemical reactions of hyoscyamine. *Čas. čsl. lékárnictva* 1931, *11*, 194.

Z. F. Klan: Microchemical reactions of atropine. *Čas. čsl. lékárnictva* 1931, *11*, 289.

J. Knop: Über die Oxy-Reduktionsindikatoren der Triarylmethangruppe. *Z. anal. Chem.* 1931, *85*, 253.

J. Knop und O. Kubelková: Über Permanganatmikrotitration von Eisen. *Z. anal. Chem.* 1931, *85*, 401.

B. Köhler: O zámišovém činění. (On the chamois-leather tanning.) *Technická hlídka koželužská* 1931, *7*, 59, 68, 73.

J. Kokta: O některých fysikálně-chemických vlastnostech opálů a jejich vztahu k uměle připraveným amorfním kyselinám křemičitým. (Some physico-chemical properties of opals and their relation to amorphous.) *Rozpr. Čes. Akademie* 1931, *40*, (21).

V. Konn: Studie o vlivu invertního cukru (cukrů redukujících) na odstranění aminokyselin z cukerných roztoků při saturaci. (Studie über den Einfluss des Invertzuckers (reduzierender Zucker) auf die

Beseitigung der Aminosäuren aus Zuckerlösungen bei der Saturation.) *Listy cukrovar.* 1930, *49*, 190; *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *56*, 66.

V. Konn: O fysikální a chemické aktivitě vápna při technické saturaci. (On the physical and chemical activity of lime in the technical carbonation.) *Listy cukrovar.* 1930, *49*, 554.

J. Korecký: Chemical control of the chromating bath. *Chem. Obzor* 1931, *6*, 174, 204.

C. K. Krauz and F. J. Fischmann: On drying of some oil varnishes. *Chem. Obzor* 1931, *6*, 257, 289, 309.

J. H. Křepelka: Calomel-sublimate. (Conférence.) *Chem. Listy* 1931, *25*, 472; *Almanach II. sj. slov. lékár.*, Praha 1931.

J. H. Křepelka and B. Rejha: The anhydrous and the hydrated manganous sulphates. Part I. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1931, *3*, 517.

J. Kříženecký und N. Nevalomyj: Untersuchungen über den Vitaminwert der Gärungsessige und künstlichen Essenzessige. *Sborník Čsl. Akad. zeměděl.* 1931, *7*, 556.

K. Křtinský: Il faut normaliser les méthodes de dosage du gluten. *Chem. Listy* 1931, *25*, 354.

V. Kubelka: Die Internationale Kommission für die Analyse der künstlichen Beizmittel. *Collegium* 1931, 16.

V. Kubelka, V. Němec a F. Berka: Analysa a zkoušení usní tříselných. (Analysis and examination of vegetable tanned leathers.) *Czech. Soc. for research and testing of materials and construction*, Praha 1931, pp. 63.

V. Kubelka und A. Schneider: Beitrag zur Kenntnis und Beurteilung der Terpentinöle. *Gerber* 1931.

V. Kubelka und R. Wollmarker: Freie Säuren bei der Analyse von pflanzlichem Leder. I. *Collegium* 1931, 96.

V. Kubelka und K. Zigler: Freie Säuren bei der Analyse von pflanzlichem Leder. II, III. *Collegium* 1931, 544, 550.

F. Kupka a L. Lederer: Praktická příručka pro chemický rozbor neústrojných sloučenin. I. Určování kovů (kationtů). (Tables for inorganic qualitative analysis. I. Determination of metals (cations).) Uh. Hradiště 1931.

S. Landa: Sur la pureté de l'atmosphère de Prague. *Chem. Listy* 1931, *25*, 448.

B. Lazar: Vliv koncentrace roztoku na přesnost konduktometrického stanovení popela v surových cukrech. (Influence of concentration of the solution on the accuracy of the conductometric estimation of ash in raw sugars.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 480.

B. **Maláč**: Zur Frage des Titans in den mährischen Böden. I. Mitteilung. *Sborník Čsl. Akad. zeměděl.* 1931, *7*, 665.

T. **Marešová**: Influence de la valence des ions sur la forme de la courbe électrocapillaire. *Čas. matem. fys.* 1930, *60*, 29.

J. **Mělka** et L. **Mělková**: Différenciation des alcaloïdes d'emploi courant d'après la réaction de leurs produits de décomposition avec l'acide phosphotungstique. *Čas. čsl. lékárnictva* 1931, *11*, 267.

J. **Milbauer**: Über ein Antimongelb. *Chem. Ztg.* 1931, *55*, 222.

J. **Milbauer**: Flüssigkeitszerstäuber für Spektralprüfungen. *Chem.-Ztg.* 1931, *55*, 323.

F. **Moravec**: Détermination de la chaleur de combustion des charbons. *Chem. Listy* 1931, *25*, 450.

V. **Morávek**: Quellung der Gele, die aus Cholesterin, Lezithin und Gelatine zusammengesetzt sind. *Kolloid-Z.* 1930, *55*, 141.

A. **Němec**, J. **Lanik** und A. **Koppová**: Colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der citratlöslichen Bodenphosphorsäure. *Z. Pflanz. Düng.* 1930, 315.

A. **Němec**, J. **Lanik** und A. **Koppová**: Quantitative mikroanalytische Bestimmung der Kieselsäure in wässerigen Bodenauszügen. *Z. anal. Chem.* 1931, *83*, 428.

V. **Němec**: The furfural number of tanning extract and their mixtures with sulphite cellulose extract. *J. Soc. Leather Trades' Chem.* 1931.

V. **Němec**: Kolorimetrické stanovení koncentrace vodíkových iontů. (Colorimetric estimation of hydrogen ion concentration.) *Technická hlídka koželužská* 1931, *7*, 61, 70, 75.

V. **Němec** a E. **Kudláček**: Doplněk k návrhu sedimentační methody Kubelka-Němcovy pro určování nerozpustných látek při analysi tříslovin. (A supplement to the sedimentation method proposed by Kubelka & Němec for determining insoluble substances in the analysis of tannins.) *Technická hlídka koželužská* 1931, *7*, 5.

V. **Němec** und **Peisah**: Die Furfurolzahl der Gerbstoffextrakte. *Technická hlídka koželužská* 1930, *6*, (5).

V. D. **Netuka**: Récupération des solvants organiques des gaz au moyen du charbon actif. (Une revue.) *Chem. Listy* 1931, *25*, 502.

F. **Pavlíček**: Chemie uhlí. II. Koksárenství a nízkotepelná destilace I. (Chemistry of coal. II. Coke making and low temperature distillation I.) 1931, pp. 135.

J. **Pázler**: Pokusy o konstantnosti účinkové hodnoty P_2O_5 a K_2O u různých plodin. (Versuche über die Konstantheit des Wirkungswertes von P_2O_5 und K_2O bei verschiedenen Kulturpflanzen.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 496; *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *56*, 105.

J. Peller: Vliv sacharosy na vodivost elektrolytů. (Der Einfluss der Saccharose auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 346; *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *55*, 643.

F. Petřík: Manufacture of water gas from carbohydrates. *Chem. Obzor* 1931, *6*, 295.

J. Pospíšil: Contrôle chimique de la fabrication de la soude carbonatée cristallisée. *Chem. Listy* 1931, *25*, 289.

J. Prajzler: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXIII. Simultaneous estimation in the groups iron, chromium, aluminium and nickel, cobalt, zinc, manganese. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1931, *3*, 406.

V. Prelog: Sur la sapogénine de la betterave. *Chem. Listy* 1931, *25*, 393.

V. Prelog: Sur la préparation de quelques acides gras diméthylaminés. *Chem. Listy* 1931, *25*, 441.

J. Pucherna: Vliv přítomnosti redukujících cukrů na výsledky karamelisačního testu rafinovaného cukru. (Der Einfluss des Vorhandenseins von reduzierenden Zuckern auf die Resultate des Karamelisationstestes von raffiniertem Zucker.) *Listy cukrovar.* 1931, *49* 565; *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *55*, 663.

A. F. Richter: Note sur la nature de l'adrénaline oxydée. *Compt. rend.* Soc. Biol. 1930, *106*, 412.

A. F. Richter: About the coupled groups of electrons. *Pub. Fac. Méd. Univ. Masaryk* 1931, Sign. A 99.

A. F. Richter: Die extramolekulare Konjugation als Bindungsprincip, *Pub. Fac. Méd. Univ. Masaryk* 1931, Sign. A 101.

A. F. Richter: The coupled dublet and octet. *Phil. Mag.* 1931, *12*, 764.

A. F. Richter: Three different effects of conjugation. *Phil. Mag.* 1931, *12*, 768.

J. Rosický et J. Tamchyna: L'acide salicylique comme étalon d'alcalimétrie. *Chem. Listy* 1931, *25*, 468.

K. Sázavský: Ununterbrochene Filtration. *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *55*, 605.

F. Schacherl: O světélkování fosforu. (On the glow of phosphorus.) *Příroda* 1931, *24*, 92, 136.

J. Schindler et J. Kozák: Contribution à la recherche du vin de fruits dans le vin de raisin suivant la méthode de Werder. *Chem. Listy* 1931, *25*, 369.

Z. Schneider and J. Kotrba: Water hemlock (Cicuta virosa L.) II. A study of the spectral absorption. *Chem. Obzor* 1931, *6*, 260.

K. Schulz: Přehled metod pro chemický rozbor a zkoušení uhlí a koksu. (A survey of methods for chemical analysis and examination of coal and coke.) 1931, pp. 75.

E. Skalický: Zjišťování kyselosti mléka. (Determination of the acidity of milk.) *Mléko* 1931, *1*, 153, 177, 194, 209.

F. Skořepa: Experiment with drying and roasting of chicory. *Chem. Obzor* 1931, *6*, 177.

L. Smolík: Beitrag zur Bestimmung von austauschbaren Basen in calciumcarbonathaltigen Böden. *Věstník Čsl. Akad. zeměděl.* 1931, *7*, 525.

V. Staněk: O použití bisulfitu sodného k síření. (Über die Verwendung von Natriumbisulfit zum Saftschwefelung.) *Listy cukrovar.* 1931, *50*, 149; *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *56*, 142.

V. Staněk a T. Nemes: O mikroanalytické metodě k identifikaci organických látek. (On microanalytical method for identification of organic substances.) *Listy cukrovar.* 1931, *50*, 90; *Chem. Obzor* 1931, *6*, 170.

V. Staněk a P. Pavlas: Některé zkušenosti o výrobě nekrystalujících syrobů a o rychlé metodě k odhadnutí množství invertního cukru v nich obsaženého. (Einige Erfahrungen über die Erzeugung nicht kristallisierender Himbeersirupe und über eine rasche Methode zur Abschätzung der in ihnen enthaltenen Invertzuckermenge.) *Listy cukrovar.* 1931, *50*, 39; *Průmysl potravinářský* 1931, *10*, 534; *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *56*, 41.

L. Stejskal: La méthode de Lemmermann et linfluence de la température sur la solubilité de l'acide phosphorique. *Chem. Listy* 1931, *25*, 345.

J. Šána: Kombinované používání odbarvovacích uhlí v cukrovarnictví. (A combined use of decolorizing coals in sugar manufacture.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 449.

K. Šandera: Vliv přídavků melasy na průběh čeření difusní šťávy. (Influence of additions of molasses on the clearing of the diffusion juice.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 493.

V. Šebesta: Nová metoda měření radioaktivity práškovitých látek, zejména hornin. (A new method of measuring the radioactivity of powdered substances, especially of rocks.) *Hornický věstník* 1930, *12*, 449, 465, 480.

A. Šimek and B. Stehlík: Melting point of pure tellurium and of tellurium dioxide. *Práce Mor. přír. spol.* 1930, *6*, (1).

G. B. Šimek: Sur la détermination de l'azote dans les composés nitrés et diazo d'après Kjeldahl. *Chem. Listy* 1931, *25*, 322.

V. Škola: Über Silikate in der chemischen Industrie besonders hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Agentien. *Ber. Deut. keram. Ges.* 1931, *12*, 122.

J. Šlendyk: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXI. Limiting currents of electrodeposition of metals and of hydrogen. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1931, *3*, 385.

J. Štěrba-Böhm: Les préparations de bismuth dans la nouvelle pharmacopée tchécoslovaque. *Čas. čsl. lékárnictva* 1931, *11*, 113.

L. Štorch: Přehledná příručka chemie. Díl I. Chemie anorganická. (A compact textbook of chemistry. Part I. Inorganic chemistry.) 1931, pp. 234.

K. Teige: Notice sur la densité des ions au voisinage d'une électrode polarisée. *Chem. Listy* 1931, *25*, 277.

K. Teige: L'adsorption d'un électrolyte dans les feuillets électriques. *Čas. matem. fys.* 1931, *60*, 176.

V. J. Tamchyna: Sur la thixotropie des superphosphates. *Chem. Listy* 1931, *25*, 453.

O. Tomíček et B. Sucharda: La »chloramine« comme réactif. *Čas. čsl. lékárnictva* 1931, *11*, 295, 309.

V. Úlehla: Membrane of the reed-gras (Arundo phragmites v. pseudodonax Asch and Graeb): Its use as osmometer and its permeability for sucrose. *Protoplasma* 1930, *11*, 574.

T. Vacek: Über eine Dissociationswirkung des Adrenalins. *Biolog. Listy* 1930, *15*, 32.

F. Valentin: Sur une nouvelle forme des deux rhamnites antipodes. *Chem. Listy* 1931, *25*, 273.

F. Valentin: Études dans la série des sucres-alcools. *Collection* 1931, *3*, 499.

J. Vašátko: Scheidung des Rübensaftes mit verringerter Kalkgabe. *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *56*, 117.

V. Velich: Determination of the dimethyl-amino-azobenzene, and detection of the sesame oil in margarines and in butters adulterated with margarines. *Chem. Obzor* 1931, *6*, 121, 138.

J. Velíšek a A. Vašíček: O elektroosmose na kaolinovém diafragmatu. (Electro-osmosis on a kaolin diaphragm.) *Sborník čes. vys. šk. techn., Brno* 1930, *5*, (19).

V. Veselý et J. Kapp: Sur les dihydrodérivés du 1- et du 2-méthylnaphtalène. *Collection* 1931, *3*, 448.

V. Veselý et A. Medvedeva: Sur la préparation du 2.8-diméthylnaphtalène. *Collection* 1931, *3*, 440.

V. Veselý et F. Štursa: Sur la préparation du 1.5- et du 1.8-diméthyl-naphtalène. *Collection* 1931, *3*, 430.

R. Vondráček: Détermination de l'épaisseur et de la qualité des dépôts protecteurs sur le fer galvanisé. *Sborník Masaryk. akad. práce* 1931, *5*, (2), 31.

R. Vondráček: Der »modifizierte« Apparat von Caro zur Untersuchung von Calciumcarbid. *Chem.-Ztg.* 1931, *55*, 344.

J. Vondrák: Způsob čištění šťav metodou Teatini. (Die Saftreinigung nach der Methode Teatini.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 709; *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *56*, 57.

E. Votoček et V. Prelog: Sur l'acide 3.12-dioxypalmitique composant de l'acide rhamnoconvolvulique. *Chem. Listy* 1931, *25*, 489.

E. Votoček et F. Rác: Sur l'identité du quinovose avec le *d*-glucométhylose (isorhodéose). *Chem. Listy* 1931, *25*, 465.

E. Votoček i F. Valentin: Iz hemije šećernih hidrazona i osazona. (Observations variées sur les hydrazones et osazones sucrées.) *Arh. Hemiju* 1931, *5*, 155; *Collection* 1931, *3*, 432.

A. Wagner: Transport électrolytique de l'eau dans les solutions de HI *n*/10 et KI *n*/1. *Chem. Listy* 1931, *25*, 349.

J. Zahradníček: L'action de force des substances radioactives sur la balance de Coulomb. *Pub. Fac. Sci. Univ. Masaryk* 1931, (138); *Physikal. Z.* 1931, *32*, 630.

J. Žďárský: Determination of ethylalcohol and water in alcohol mixtures for the driving of combustion motors. *Chem. Obzor* 1931, *6*, 326.

Vychází měsíčně. — Odpovědní redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský.
Tiskne »Politika« v Praze. — Novinová sazba povolena ředitelstvím pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929.

A PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE RARE EARTH SULPHATES

by B. BRAUNER and E. ŠVAGR.*)

Introduction.

There is no doubt, that the founder of modern chemistry of rare earth elements is Mendělěev1) who by showing that their real atomic weights are obtained by the multiplication of the ancient values by 1·5 placed several of them in the table of his periodic system. This difficult part of inorganic chemistry did not attract interest of his contemporaries and it was Brauner2) who in 1878 tried to place the three elements *La*, *Ce*, *Di* in the III, IV and V group (8th series). In his experimental study published in 1882 which work was undertaken with the aim of studying the rare earth elements with regard to their position in the periodic system, he further placed terbium in the VI group, samarium in the VII group and the few then known elements Y_a in the III group, erbium in the V group, holmium in the VI group and thulium in the VII group, all in the odd ninth series; their series concluded with ytterbium in the (III--10) place. No place in the system was given to the elements philippium, decipium and mosandrium, as these elements seemed unsufficiently defined.

Historically the proposition of Brauner, to place the elements of the rare earths into the ninth series was the first attempt to disturb the regularity of the periodic system, for owing to this supposed regularity no elements of such basic character ought to be expected in the odd ninth series.

It will be of some historical interest to remember that Mendělěev3) did not agree with Brauner's proposal. After the discovery of germanium by Winkler in 1886 several chemists recognized in it Mendělěev's "Ekasilicon", but Mendělěev in a letter of Febru-

---

*) Presented before the *Česká Akademie Věd a Umění (Czech Academy of Science and Arts)* June 5th, 1931.

ary 26, 1886 written to Clemens Winkler expressed the opinion that it was either "ekaantimony" (A. W. = 160—165) standing in the fifth group, ninth series, or more probably "ekacadmium" to be placed in the II group of the ninth series (A. W. about 155), for according to his opinion the regularity of his System requires that the ninth odd series *must contain* the atomic analogues of the elements: *Ag*, *Cd*, *In*, *Sn*, *Sb*, *Te* and *I*, of which however not a single one was yet discovered. And yet all chemists agree to-day that Brauner's proposition of 1882 was correct and that the rare earth elements forming a group of "asteroids"; *La*, *Ce*, *Pr* *Nd*, *Ill*, *Sm*, *Eu*, *Gd*, *Tb*, *Dy*, *Ho*, *Er*, *Tu*, *N*-*Yb* and *Lu* must be placed into the 8, 9 and 10 series up to the tetravalent "Hafnium". Mendělěev's view that some of the oxides of the said elements to which we give the formula R_2O_3, are in reality R_2O_4, R_2O_5, R_2O_6 and R_2O_7 and that the elements must stand in the higher series, was, unfortunately, not confirmed.

It is well known that other chemists, after Brauner (1882), namely Retgers (1895), Losanič, Steele (1901), Muthmann and Biltz (1902) and others have given to the said elements a similar place in the system, but they regard all those elements as trivalent, whereas *Ce*, *Pr*, *Nd* and *Tb* are certainly also tetravalent.

In order to learn whether the position given by Brauner to the rare earth elements between the elements barium and tantalum (better to-day hafnium) is correct, we undertook the following experimental research.

Experimental Part.

The material used: the sulphates which were used in these experiments, except those of scandium, yttrium, terbium, erbium and ytterbium were prepared from a material that was freed from other earths as completely as possible.

Scandium.

Scandium sulphate, $Sc_2(SO_4)_3 . 6\,H_2O$ was kindly presented to us by the late Sir William Crookes who prepared it from the mineral Wiikite. His determination of the atomic weight of scandium is *Sc* = 43·88. Hönigschmid finds with a material prepared by Prof. Štěrba-Böhm, *Sc* = 44·15.

Yttrium.

A small quantity of yttrium oxide was kindly presented to us by Professor O. Pettersson of Stockholm. For the control this was used for an atomic weight determination. 2·1213 *g* of the oxide Y_2O_3 yielded 4·3558 *g* sulphate $Y_2(SO_4)_3$ and from this follows the atomic weight $Y = 90·0$. It is not absolutely pure, for the real atomic weight of $Y = 88·925$.

Lanthanum.

For our experiments the sulphate-enneahydrate, $La_2(SO_4)_3 . 9\,H_2O$ was used, prepared from the purest lanthanum sulphate which yielded to Brauner the atomic weight $La = 139·04$. This was calculated from the ratio $La_2O_3 : 3\,SO_3 = 57·5843 : 42·4157$.

Later on Baxter found from the ratio $LaCl_3 : 3\,Ag$ and $LaCl_3 : 3\,AgCl$ the correct number $La = 138·90$. This difference of $-$ 0·14 is due undoubtedly to the fact that lanthanum oxide, used by Brauner was heavier than the real oxide contained in it.

It was shown by Brauner and Pavlíček that the sulphate, heated to 500° $\pm$ almost invariably contains 1) a slight quantity of acid lanthanum sulphate or 2) rarely that it is slightly decomposed into the basic sulphate. This first error was corrected by titrating the acid aqueous solution in the case 1) with $n/20$ sodium hydroxide and in the rarer case 2) with $n/20$ sulphuric acid.

A new source of error of the sulphate method was discovered by comparing the results of Brauner with those of Baxter taking the quantity of $La_2O_3 = 100$ in both cases. We obtain:

Brauner: $La_2O_3 : 3\,SO_3 = 100 : 73·658$
Baxter: $La_2O_3 : 3\,SO_3 = 100 : 73·720$
The difference is 0·062 p. c.

From this calculation follows that the real weight of the oxide La_2O_3 was in Brauner's experiments 99·938 instead of 100, or that 99·938 *g* of the oxide, on heating and cooling absorbs 0·062 *g* of — probably — oxygen from the air. Therefore 1 *g* La_2O_3 is heavier by 0·00062 *g*.

A similar case was proved by Brauner experimentally in the case of the oxide CeO_2 when this was obtained by analysis. The difference obtained between the at. wt. of Brauner and that of Hönigschmid and Zintl viz. 140·25 — 140·13 = — 0·12 and it is identical with that, obtained for lanthanum: — 0·14. From this follows that the classical method of Bunsen, the conversion of the rare earths R_2O_3 into the sulphates (synthesis) or the sulphates, into the oxides (analysis) is contaminated by the following sources of error:

1. Great hygroscopicity of the anhydrous sulphate obtained gives a lower at. weight.

2. Slight acidity of the anhydrous sulphate gives a lower at. weight.

3. The oxides absorb on glowing and cooling — probably — some oxygen from air and become heavier and the at. wt. becomes higher.

From this follows that the classical sulphate method which serves well for the orientation in the processes of fractionation, of the rare earth mixtures *is far from being perfect for exact atomic weight determinations*, all the three sources of experimental error having been found in our laboratory.

As Urbain analyzed the sulphates of the elements *Sm*, *Eu*, *Gd*, *Tb*, *Dy*, *Yb* and *Lu* by calcination of their sulphates to the oxides, a correction of about — 0·1 must be applied to the atomic weights found by him.

Cerium.

For the experiments the purest cerium material prepared by Brauner and used for atomic weight determination was employed. It gave $Ce = 140·25$. As the oxide Ce_2O_4 attracts on cooling, some oxygen from air this number was shown to be a little high; Hönigschmid and Sachtleben find the atomic weight $Ce = 140·13$.

Praseodymium.

In 1897 the director of the Welsbach works, Gloucester, the late Dr. Shapleigh, presented to one of us a fraction praseodymium ammonium nitrate which was perfectly free from neodymium but contained still some lanthanum. The small quantity of cerium present was removed by fusing the nitrates of potassium and sodium first with the nitrates at 350°; after filtering of the oxides of cerium and iron, the evaporated mixture was fused at 400°. Praseodymium separates out as Pr_2O_4, lanthanum with some little Pr passes into aqueous solution. The spectroscopic investigation of the spark of praseodymium proved that it does not contain even a trace of a foreign earth.

In the determination of atomic weight the oxide Pr_2O_8 formed either the starting or the end point, but several experiments to reduce the higher oxide by hydrogen have shown that the oxide Pr_2O_8 is always found heavier than in the following determination. The quantity of "active" oxygen was therefore determined in the higher oxide in such a way that a weighed quantity of the black higher oxide was brought into a glass tube sealed on one end, some potassium iodide was stamped upon it, then a small quantity of sodium hydrocarbonate was added, the upper part of the glass tube was drawn to a small tip, the tube was then filled with hydrochloric acid and quickly sealed. The higher oxide of praseodymium dissolves quickly and completely at ordinary temperature with considerable evolution of heat; after cooling in ice the content of the tube is brought into cold water and free iodine is titrated by $n/20$ sodium thiosulphate. Some "blind" experiments were made with the arrangement described, without the oxide; a correction obtained was applied to the result obtained as above, but this may involve a slight uncertainty in the atomic weight, finally obtained.

The atomic weight was determined by each of the following four ratios.

a) $Pr_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O : Pr_2O_3$ (analysis). The sulphate octohydrate was analyzed by removing first water and on removing the sulphuric radical over the blowpipe and then slowly cooling over a Bunsen burner, a black oxide of the approximate composition $Pr_{10}O_{18}$, resulted in which the quantity of Pr_2O_3 was determined by the iodometric method described above. Two experiments yielded as a mean $Pr = 141{\cdot}06$.

b) $Pr_2(SO_4)_3 : Pr_2O_3$ (analysis). The sulphate was dehydrated at 500° and calcined. Two experiments gave as a mean $Pr = 140{\cdot}95$.

c) $Pr_2O_3 : 3\,C_2O_3$. In the finely pulverized and air dried oxalate was, as described above, determined the percentage of Pr_2O_3, whereas in a second part the percentage of C_2O_3 was determined by means of potassium permanganate. As average of a greater series of experiments the atomic weight $Pr = 140{\cdot}98$ was obtained.

d) $Pr_2O_3 : Pr_2(SO_4)_3$ (synthesis). In one part of the air-dried oxalate the quantity of Pr_2O_3 was determined (the humidity of breath being excluded by fastening a round filter paper on a match, held before the nose). Another quantity of the oxalate was destroyed by heating, reduced in hydrogen (it was again too heavy) and after solution in dilute nitric acid converted into the sulphate. This was heated for some time in an atmosphere produced by ammonium carbonate, but water had to be expelled by longer heating to 500°. The sulphate obtained was found to be partly neutral, partly slightly acid and this slight excess of sulphuric acid was determined acidimetrically, using ethylorange as indicator.

In the following experiments 1—4 the quantity of the oxide Pr_2O_3 was found to be *a)* 44·951 and *b)* 44·962, or as a mean 44·9565 p. c. In the oxalate used for exp. 5. the percentage of Pr_2O_3 was found

45·136 and for exp. 6. which was carried out with the greatest care the percentage of Pr_2O_8 was found *a)* 44·9935 and *b)* 44·9950, or as a mean 44·9943.

Exp. No.	Pr_2O_3 *g*	$Pr_2(SO_4)_3$ *g*	$P.c. Pr_2O_3$ in sulphate	Atom. Weight *Pr*
1.	0·73359	1·26782	57·863	140·89
[2.	0·64871	1·12059	57·890	140·08]
3.	0·74103	1·28051	57·870	140·95
4.	0·72894	1·25972	57·865	140·90
5.	0·36659 *)	0·63350	57·867	140·93
6.	0·82769	1·43024	57·871	140·95

Average after exclusion of No 2. . . . 57·867 . . . 140·94.

Calculated from the best results the atomic weight of praseodymium is $Pr = 140·94$. For S the recent determination by Hönigschmid and Sachteleben $S = 32·06$ was used. Baxter, after applying a correction for a small quantity of *cerium* present but not for *iron* which is invariably present in the fractionated double nitrates, finds $Pr =$ 140·92, a number lower only by 0·02 than that found above. The discussion of the errors of the sulphate method in the case of lanthanum shows that the method, applied above in determining the quantity of Pr_2O_8 is far more reliable than the ordinary method of weighing the oxides directly.

Neodymium.

The preparation of neodymium ammonium nitrate which was kindly given to one of us by Dr. Shapleigh could not be completely freed from the last trace of praseodymium present and it yielded only the lower number $Nd = 143·89$. A much purer material was presented to us by Dr. Feit of Vienenburg who found the atomic weight $Nd = 144·52$ and which served for our experiments. The atomic weight found by Baxter is $Nd = 144·27$.

Samarium.

Samarium sulphate used for our experiments was not free from a small quantity of europium, but it did not contain any other foreign earths.

---

*) In the preliminary note published in Abegg's Handbuch the erroneus number 0·36559 was given.

For the control of atomic weight 1·36567 *g* of the salt $Sm_2(SO_4)_8 . 8 H_2O$ was freed from water by heating to 500° C; 1·09770 *g* of the salt $Sm_2(SO_4)_8$ remained. This was heated first gently, afterwards strongly and so converted into Sm_2O_3, weighing 0·65046 *g*. The ratio $Sm_2(SO_4)_3 . 8 H_2O : Sm_2O_3$ gives $Sm = 150·76$ and the ratio $Sm_2(SO_4)_8 : Sm_2O_8$ yields $Sm = 150·66$. The average of the last two numbers is $Sm = 150·71$ and it is not distinguished much from the number $Sm = 150·43$ found by Urbain and recommended by the International Commission.

Gadolinium.

The late Professor P. T. Cleve of Upsala presented to one of us a sample of gadolinium oxide (which was discovered by Marignac as $Y_\alpha = 159$) of which he stated that it is "not perfectly pure". 0·88884 *g* of the oxide Gd_2O_3 was converted into 1·48257 of the sulphate $Gd_2(SO_4)_3$ and this after solution and evaporation at ordinary temperature yielded 1·83903 *g* of octahydrate: $Gd_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$, whereas theory requires 1·8389 *g*. From the ratio $Gd_2O_3 : Gd_2(SO_4)_3$ the atomic weight $Gd = 155·80$ is calculated, Urbain in his classical work on rare earths succeeded in removing the last traces of impurities and found $Gd = 157·27$. The atomic weight commision takes $Gd = 157·3$.

Terbium.

This element was discovered by Mosander nearly 90 years ago. In reality it was to-day's erbium whereas Mosander's erbium was to-day's terbium.

The existence of "terbium" was denied by Bahr and Bunsen who confounded the two elements. Great work was done on terbium since (see Abegg's *Handbuch* III. 1. 309 and 360). Urbain (1905) in his classical work succeeded in preparing pure terbium oxide and obtained the atomic weight $Tb = 159·2$ which is also accepted by the International Atomic Weight Commission.

Terbium sulphate was kindly presented by Professor Urbain in the form of undistinct, rather slightly wet crystals. They were heated in an electric furnace at about 500° C until they lost all their water of crystallization and 1·04404 *g* of the anhydrous sulphate were obtained. This was converted by solution in water and evaporation at ordinary temperature, until the weight of solid residue remained constant, into the octahydrate $Tb_2(SO_4)_8 . 8 H_2O$. Its weight was 1·29338 *g*, so that the anhydrous sulphate took up 0·24934 *g* of water. The percentage of the water in the octahydrate was 19·28 p. c. **Urbain** found 19·20 p. c. of water and calculated from it the atomic weight of Tb = 159·2. The above determination completely confirms **Urbain**'s value which is also accepted by the At. Wt. Commission.

Erbium.

For this rare material Prof. **Brauner** is indebted to the late Professor P. T. **Cleve** of Upsala. It was signed "Erbium 1880" and consisted of the oxide. 1·09395 *g* of Er_2O_3 was strongly calcined and after dissolving in dilute nitric acid, it was converted into the sulphate. The later was heated for a longer time in an electrical resistance oven to 500° C and weighed in a closed vessel. In this way 1·78126 *g* of the anhydrous sulphate*) $Er_2(SO_4)_3$ was obtained. In order to test, whether the salt was normal, it was moistened with dilute sulphuric acid; after evaporating to dryness the salt was heated again for some time to 500° C. The weight of the anhydrous sulphate was again exactly 1·78126 *g*, as found with a very delicate balance. The salt dissolved completely in water and the solution was not acid. From the above data $Er_2O_3 : 3SO_3 = 61·414 : 38·586$ the atomic weight calculated is Er = 167·16. The number accepted by the International Atomic Weight Commission is Er = 167·64.

Ytterbium.

This rare material was also kindly presented by Professor P. T. **Cleve** in the form of the oxide 1·67279 *g* of Yb_2O_3; which was, by the usual method, converted into the sulphate and 2·69209 *g* $Yb_2(SO_4)_3$ was obtained on heating to 500° C. From this the atomic weight Yb = 173·08 is calculated.

Before this "old" ytterbium was split into (neo-) ytterbium and lutetium, it was assumed by the Int. At. Wt. Commission that its atomic weight is Yb = 173·0.

Thorium.

The purest thorium sulphate $Th(SO_4)_2 . 9H_2O$ that served for Brauner's atomic weight determinations which yielded Th = 232·36 was used. The At. Wt. Commission accepts the At. Wt. Th = 232·12, found by **Hönigschmid**.

---

*) Here is corrected the number given by B. **Brauner** in a preliminary note in Abegg's *Handbuch* III. 1. p. 318.

I. Conductivities of the aqueous solutions of the normal sulphates.

The conductivities were determined by the usual method in Kohlrausch's modification. "Conductivity" water was first redistilled with KOH and $KMnO_4$ and then freed from carbonic acid in the usual way and the vessel used was calibrated with a $n/50$ KCl solution. The thermostat was kept precisely at 25·0°. The conductivity of water was repeatedly determined in our apparatus and for the specific conductance the numbers $2·3—3·2 \times 10^{-6}$ mho were found.

On a very precise balance (Rueprecht-Nemetz) which was well isolated from heat sources and allowed, by the method of oscillation to read 0·01—0·02 *mg*, was weighed a quantity of the sulphate-octahydrate corresponding to the dilution $v = 32$. The quantity weighed was slightly (by some 0·0001 *grms*) higher than corresponds to the above dilution. The sulphate was dissolved in water in a 100 cm^3 flask, exactly calibrated to the temperature of 25°, the solution brought to the mark and in order to obtain an exactly normal composition a quantity of water corresponding to the slight excess of the salt was dropped in from a burette easily readable to 0·01 cm^3, so that the solution corresponded exactly to the equivalent $n/32$.

For the dilution of the solution Ostwald's pipets were used which in repeated experiments were exactly calibrated by the method of Stas. In the majority of cases two determinations of each value were made and the mean was taken.

Scandium sulphate. $Sc_2(SO_4)_3 . 6\,H_2O$.

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda =$	27·82	33·52	41·10	49·38	60·20	83·26
J. Meyer and *Co*	28·3	33·8	40·1	47·7	57·6	72·1

The value 83·26 at $v = 1024$ was, owing to the hydrolysis rising continually to 85·80 and above this value. We obtained the value

$$\lambda\ 1024 - \lambda\ 32 = 55·44 \text{ to } 57·98.$$

The authors quoted found this difference = 43·8 and state that they did not observe a hydrolysis.

Yttrium sulphate, $Y_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O$.

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda =$	36·86	43·60	52·66	62·74	75·61.	90·80

$$\lambda\ 1024 - \lambda\ 32 = 53·94.$$

A freshly prepared solution of yttrium sulphate corresponding to $v = 1024$ gave $\lambda = 85{\cdot}91$. From this follows the difference:

$$\lambda\ 1024 - \lambda\ 32 = 49{\cdot}05$$

which is by 4·89 smaller than in the first case.

Lanthanum sulphate. $La_2(SO_4)_3 . 9\,H_2O$.

$v = 32$	64	128	256	512	1024
$\lambda = 34{\cdot}35$	41·16	49·72	60·26	73·76	88·00

From this follows the difference:

$$\lambda\ 1024 - \lambda\ 32 = 53{\cdot}65.$$

Beside this we tried to determine the conductivity at still greater dilutions, up to $v = 16348$, but we give only that for $v = 1024$. Fresh sulphate of lanthanum was weighed with great exactness. The determination of conductivity at $v = 1024$ gave $\lambda = 86{\cdot}06$.

The first series was carried out regularly in the course of four hours, as we found that the value of λ 1024 increases on standing. The difference between the value found on diluting and that on momentary determination is $\lambda\ 1024 : 88{\cdot}00 - 86{\cdot}06 = 1{\cdot}94$.

This difference as will be later shown, is undoubtedly due to hydrolysis. The conductivity of lanthanum sulphate was determined by Aufrecht (Abegg's *Handbuch* III. 1.251) who found for the dilution $v = 33{\cdot}86 - 1083$ the values $\lambda = 43{\cdot}58 - 96{\cdot}26 = 52{\cdot}68$. Interesting are the determinations of Ley (1899) and of Muthmann (1898) (ibid.) who find for the dilution $v = 32$ values $\lambda = 40{\cdot}86$ and 40·72 and for $v = 1024$; $\lambda = 87{\cdot}84$ and 87·67, from which follows that the difference $\lambda\ 1024 - \lambda\ 32 = 47$ on using the same material. This value is considerably too small. Muthmann considers the low number as a proof that the formation of a complex takes place, but we think it more probable that Muthmann's material was not quite free from yttrium (see Brauner *Ber. 24,* 1328—1331 [1891].)

Cerous sulphate. $Ce_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O$.

$v = 32$	64	128	256	512	1024
$\lambda = 33{\cdot}81$	40·94	50·18	61·06	74·97	89·47
Walden: 35·1	42·0	49·9	60·2	72·7	87·1

$$\lambda\ 1024 - 32 = 55{\cdot}66$$

Walden: $\lambda\ 1024 - 32 = 52{\cdot}0$.

After this a new quantity of cerous sulphate was weighed corresponding to the dilution $v = 1024$ and the conductivity was quickly determined. The value found was $\lambda = 83·8$. The difference is λ 1024 — 32 = 50·0 and that between the former and this value was found λ 89·47 — 83·8 = — 5·7.

The values found by Aufrecht (l. cit.) are too high, for he found for v 33: λ 45·66 and for 1056 λ = 100·90 and yet it is striking that the difference found by him: $\Delta = 55·24$ is in accordance with our result.

Praseodymium sulphate. $Pr_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O$.

v = 32	64	128	256	512	1024
λ = 33·86	40·38	48·65	59·65	71·78	87·42 *a)* 84·07 *b)*

λ 1024 — 32 = *a)* 53·56, *b)* = 50·21.

In another quantity of the salt weighed for the determination corresponding to v = 1024 the *b)* λ = 84·07 was found, so that the difference of both values is λ 87·42 — 84·07 is — 3·35.

Both, Aufrecht and Jones have determined the conductivity of this sulphate, but the values given for v differ from the normal whole numbers and the salt used by Jones seems to have been acidic.

Neodymium sulphate. $Nd_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O$.

v = 32	64	128	256	512	1024
λ = 34·46	41·11	50·20	60·36	72·60	87·81 *a)* 84·37 *b)*

λ 1024 — 32 = *a)* 53·35, *b)* 49·91.

A fresh solution prepared for the dilution v = 1024 yielded λ = 84·37 so that the difference between λ 87·81 — λ 84·37 = — 3·44.

Samarium sulphate. $Sm_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O$.

v = 32	64	128	256	512	1024
λ = 33·95	41·84	47·54	58·62	70·66	85·10 *a)* 83·30 *b)*

λ 1024 — 32 = *a)* 51·15, *b)* 49·35.

In a fresh solution prepared for v = 1024 the value λ = 83·30 was found and the difference between both λ = — 1·80.

Gadolinium sulphate. $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$.

$v = 32$	64	128	256	512	1024
$\lambda = 36·40$	43·34	53·30	61·35	74·28	87·94 *a)* 84·53 *b)*

λ 1024 — 32 = *a)* 51·54, *b)* 48·13.

In a fresh solution prepared for $v = 1024$ the value λ = — 84·53 was found. The difference between both values of λ = —3·41.

Terbium sulphate. $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$.

$v = 32$	64	128	256	512	1024
$\lambda = 35·14$	41·60	50·42	59·44	71·53	86·77

λ 1024 — 32 = 51·63.

The want of this precious material did not allow to make a fresh determination at $v = 1024$.

Erbium sulphate. $Er_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$.

$v = 32$	64	128	256	512	1024
$\lambda = 37·28$	44·45	53·48	63·82	76·28	92·01

λ 1024 — 32 = 54·73.

No direct preparation was made of solution $v = 1024$; at higher dilutions strong hydrolysis was observed, e. g. for $v = 8192$ λ increased from 143·7 to 145·7.

Old- Ytterbium sulphate. $Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$.

$v = 32$	64	128	256	512	1024
$\lambda = 39·77$	47·03	55·70	66·10	78·57	95·11

λ 1024 — λ 32 = 55·34.

A fresh material was weighed out for the dilution $v = 1024$ and the value λ_2 90·66 was found. The difference between λ_1 1024 and λ_2 1024 = — 4·45. At higher dilutions strong hydrolysis was observed, e. g. for $v = 4096$: λ = 117·5 – 119·1 *K*.

Thorium sulphate. $Th(SO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$.

	$v = 32$	64	128	256	512	1024
a)	$\lambda = 26·47$	35·65	48·35	65·80	88·18	100·10

The determination of conductance of thorium sulphate solutions is somewhat difficult owing to the rapid hydrolysis, as the first minima in the telephone, especially at higher dilutions were very indistinct.

As the sulphate of a feeble base like thorium shows strong hydrolysis in aqueous solution another set of determinations, requiring a little more time than in the first case, was made with the following result:

$v =$ 32	64	128	256	512	1024
$\lambda_2 =$ 26·01	36·26	49·56	67·35	89·92	107·40

a) λ 1024 — λ 32 = 73·7,

b) λ 1024 — λ 32 = 81·4 and the difference of the two values = — 7·7.

It seems that the difference *b)* λ 1024 — 32 approaches that required by the Ostwald-Walden law: 2.4.10 = 80, better than that obtained with the more basic trivalent elements.

A review and a comparison of the values obtained in this first part of our research will be given in a subsequent communication.

II. Conductivity of the acid sulphates.

The acid sulphate of the rare earth element cerium was first prepared by Wyruboff' but several of them were prepared for the first time in the pure state by Brauner and Picek. For the determination of their conductivity in aqueous solution the pure salts were not used, for it was sufficient to use their products of hydrolysis, basing on the equilibrium:

$$2\,R(SO_4H)_3 + Aq \rightleftarrows R_2(SO_4)_3 + 3\,H_2SO_4 + Aq.$$

We measured therefore the conductivity of a $n/32$ H_2SO_4 and then in the same vessel the conductivity of a mixture of $n/16$ H_2SO_4 and $n/16$ $R_2(SO_4)_3$, the conductivity of the latter for $v = 32$ being given in the preceding part.

S = conductivity of $n/32$ H_2SO_4
R = conductivity of the normal sulphate $n/32$ $R_2(SO_4)_3$.
Σ = algebraic sum of the two conductivities
λ = conductivity of the mixed solution
δ = difference between Σ, the sum of the conductivities and λ that of the mixture
p. c. loss of conductivity δ (i. e. the loss of the ions in p. c.). We give the result according to the rising δ.

	Sm	*Nd*	*Pr*	*La*	*Gd*	*Tb*	*Er*	*Y*	*Yb*	*Ce*	*Th*
S	297·4	290·0	288·1	300·3	292·7	303·6	303·4	288·0	298·3	300·3	296·2
R	33·3	34·5	33·9	34·4	36·4	35·1	37·3	36·9	39·8	33·8	26·4
Σ	330·7	324·5	322·0	334·7	329·1	338·7	340·7	324·9	338·1	334·1	322·6
λ	307·4	299·1	296·5	304·8	296·9	307·6	306·0	292·0	302·6	303·7	296·4
δ	23·4	25·4	25·5	29·9	32·2	31·1	33·9	32·9	35·5	30·4	26·2
%R	70·2	73·0	75·3	87·0	88·7	88·7	88·9	89·2	89·1	90·0	100·0

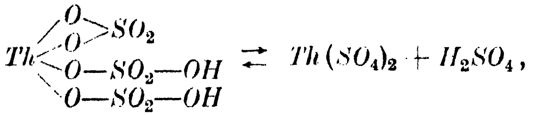
Another mode of expressing the difference between the sum Σ of the conductivities of the sulphuric acid S and the earth-sulphate R may be used, when owing to the difficulty of obtaining a constant value for S, not a single determination, but the mean of the 11 values for the conductivity found above, viz. $S = 296{\cdot}2 \pm 4{\cdot}7$ is used. This time the sum Σ is a little different from the values given above and therefore the values δ obtained by subtraction of $\Sigma - \lambda$ are also a little different. This time the percentage $\delta : \Sigma$ is calculated. We obtain the following relations:

	Sm	*Tb*	*La*	*Ce*	*Er*	*Nd*	*Gd*	*Yb*	*Pr*	*Y*	*Th*
S	296·2	296·2	296·2	296·2	296·2	296·2	296·2	296·2	296·2	296·2	296·2
R	33·3	35·1	34·4	33·8	37·3	34·5	36·4	39·8	33·9	36·9	26·4
Σ	329·5	331·3	330·6	330·0	333·5	330·7	332·6	336·0	329·5	333·1	322·6
λ	307·4	307·6	304·8	303·7	306·8	299·1	296·9	302·6	296·5	292·0	296·4
δ	22·1	23·7	25·8	26·3	26·7	31·6	32·2	33·4	33·0	41·1	26·2
p. c. $\delta : \Sigma$	6·7	6·8	7·8	8·0	8·0	9·7	9·7	9·9	10·0	11·0	8·8

The percentage values increase from the more positive to the more negative earth elements, but the most positive lanthanum does not stand at the beginning and the least positive ytterbium does not stand at the end of the series. Lanthanum is preceeded by *Sm* and *Tb*, after *Yb* follow *Pr* and *Y*. As the differences are very small, some reason may be found in the difficulty of determining exactly the conductivity of the sulphuric acid. Probably the greater conductivity of the less positive elements is due to the fact that they show a greater inclination to the formation of complexes.

Thorium with its tetravalency belongs to a different group. We have $Th(SO_4H)_4 \rightleftarrows Th(SO_4)_2 + 2H_2SO_4$. It would be probably better to write $ThSO_4(SO_4H)_2 \rightleftarrows Th(SO_4)_2 + H_2SO_4$ as only the acid sulphate $Th(SO_4).(SO_4H_4)_2$ has been prepared in our laboratory, but it is clear that the conductivity of the mixture of the normal salt with twice as much sulphuric acid belongs to the salt prepared by Picek and Brauner i. e. the semi-acid salt.

According to the equation



$$Th\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle SO_2 \;\; \begin{matrix}O-SO_2-OH\\O-SO_2-OH\end{matrix} \rightleftarrows Th(SO_4)_2 + H_2SO_4,$$

the experiment ought to have been still conducted with only half the quantity of sulphuric acid, which would give a much smaller value of δ, probably zero.

III. Determination of the basicity by the study of inversion of saccharose.

Commercial saccharose was purified by the crystallization from alcohol-ether and dried in vacuum at 100°. The vessels in which the inversion was conducted, were of Jena glass, well steamed out and connected to reflux condensers. The water used, purified as above, was freed from carbonic acid and from time to time a blind test was undertaken in order to see, whether an inversion does not take place without the addition of the sulphate. So the specific rotation was found at the beginning $[\alpha]_D = 65{\cdot}95^0$ and after six hours' standing it changed only slightly to $[\alpha]_D$ 65·92°. The solution of the saccharose was of 10 p. c. and the inversion was carried out in a boiling water-bath for the amount of 8 hours. The polarimeter in which the rotation was measured, was a very exact instrument of the construction Lippich-Laurent. In order to avoid the fluctuation of temperature of the water bath, this was connected with another bath of constant level, which was kept at boiling point. The measurements were made at 20° C.

We began polarimetric measurements with $n/50$ solutions. In regard to our dilution system = 32 — 64 — 128 — 256 it was found that more hydrolysed solutions at $n/32$ invert more quickly, and on the contrary solutions of less hydrolysed salts at $n/256$ invert too slowly. Thus for final measurements $v = 64$ and 128 were used.

Yttrium sulphate. $Y_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O$.

$n/64$				$n/128$	
time h.	angle measured	inversion	time h.	angle measured	inversion
2	196·01	11·63	the same	196·44	12·06
4	192·67	8·29		193·84	9·46
6	188·65	4·27		190·46	6·08
$7^1/_2$	185·90	1·52		187·73	3·35
8	185·30	1·00		187·30	2·92
$\Delta\, 2^h - 8^h = 10{\cdot}63^0$				$\Delta 2^h - 8^h = 9{\cdot}14^0$	
the final $[\alpha]_D = 5{\cdot}00^0$				$[\alpha]_D = 14{\cdot}6^0$	

Lanthanum sulphate. $La_2(SO_4)_3 . 9\,H_2O$.

time h.	$n/64$			$n/128$	
2.	196·76	12·38	the same	196·92	12·54
4	194·90	10·52		195·43	11·05
6	192·38	8·00		193·44	9·06
8	189·28	4·90		190·42	6·04

$\Delta 2^h - 8^h = 7{\cdot}48^0$
$[\alpha]_D = 24{\cdot}5^0$

$\Delta 2^h - 8^h = 6{\cdot}50^0$
$[\alpha]_D = 30{\cdot}2^0$

Cerous sulphate. $Ce_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O$.

time h.	$n/64$		time h.	$n/128$	
2	194·61	10·23	2	195·50	11·12
4	191·50	7·12	5	191·34	6·96
6	188·08	3·70	8	186·37	2·00
8	184·70	0·32			

$\Delta 2^h - 8^h = 9{\cdot}91^0$
$[\alpha]_D = 1{\cdot}60^0$

$\Delta 2^h - 8^h = 9{\cdot}13^0$
$[\alpha]_D = 10{\cdot}00^0$

Praseodymium sulphate. $Pr_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O$.

time h.	$n/64$		time h.	$n/128$	
$1^1/_2$	196·85	12·47	2	196·81	12·43
3	195·24	10·86	4	194·88	10·50
$4^1/_2$	193·10	8·72	6	191·94	7·56
6	190·66	6·28	8	188·65	4·27
$7^1/_2$	188·17	3·79			
8	187·38	3·00			

$\Delta 1^1/_2{}^h - 8^h = 9{\cdot}47^0$
$[\alpha]_D = 15{\cdot}00^0$

$\Delta 2^h - 8^h = 8{\cdot}16^0$
$[\alpha]_D = 21{\cdot}35^0$

Neodymium sulphate. $Nd_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O$.

time h.	$n/64$		time h.	$n/128$	
$1^1/_2$	196·75	12·37	$1^1/_2$	196·93	12·55
3	195·03	10·65	3	195·35	10·97
5	191·75	7·37	$4^1/_2$	193·38	9·00
$6^1/_2$	188·96	4·58	6	191·16	6·78
8	186·52	2·14	$7^1/_2$	188·90	4·53
			8	188·20	3·82

$\Delta 1^1/_2{}^h - 8^h = 10{\cdot}23^0$
$[\alpha]_D = 10{\cdot}70^0$

$\Delta 1^1/_2{}^h - 8^h = 8{\cdot}73^0$
$[\alpha]_D = 19{\cdot}10^0$

Samarium sulphate. $Sm_2(SO_4)_3 . 8\, H_2O$.

time h.	$n/64$		time h.	$n/128$	
$1^1/_2$	196·62	12·24	$1^1/_2$	196·85	12·47
3	194·60	10·22	3	195·16	10·78
$4^1/_2$	191·77	7·30	$4^1/_2$	192·95	8·75
6	188·78	4·40	6	190·20	5·82
7	186·86	2·48	7	188·20	3·82
8	185·50	1·12	8	186·85	2·47

$\Delta\, 1^1/_2{}^h - 8^h$ 11·12° $\qquad$ $\Delta\, 1^1/_2{}^h - 8^h =$ 10·00°

$[\alpha]_D$ 5·60° $\qquad$ $[\alpha]_D =$ 12·35°

Gadolinium sulphate. $Gd_2(SO_4)_3 . 8\, H_2O$.

Zero-point: 184·35°.

time h.	$n/64$		time h.	$n/128$	
2	196·64	12·29	2	196·03	11·68
4	194·81	10·46	4	195·00	10·65
6	192·30	7·95	6	193·23	8·88
8	189·19	4·84	8	190·26	5·91

$\Delta\, 2^h - 8^h =$ 7·45° $\qquad$ $\Delta\, 2^h - 8^h =$ 5·77°

$[\alpha]_D$ 24·20° $\qquad$ $[\alpha]_D =$ 29·55°

Terbium sulphate. $Tb_2(SO_4)_3 . 8\, H_2O$.

Zero-point: 184·34°.

time h.	$n/64$		time h.	$n/128$	
2	196·60	12·26	2	196·38	12·04
4	194·64	10·30	4	194·92	10·58
6	190·86	6·52	6	192·36	8·02
8	188·02	1·68	8	180·47	5·13

$\Delta\, 2^h - 8^h =$ 8·58° $\qquad$ $\Delta\, 2^h - 8^h =$ 5·91°

$[\alpha]_D =$ 8·40° $\qquad$ $[\alpha]_D =$ 25·65°

Erbium sulphate. $Er_2(SO_4)_3 . 8\, H_2O$.

time h.	$n/64$		time h.	$n/128$	
2	196·07	11·69	2	197·06	11·68
4	193·15	8·77	4	194·46	10·08
6	189·50	5·12	6	190·75	6·37
8	186·36	1·98	8	188·93	2·65

$\Delta\, 2^h - 8^h =$ 9·71° $\qquad$ $\Delta\, 2^h - 8^h =$ 8·13°

$[\alpha]_D =$ 9·90° $\qquad$ $[\alpha]_D =$ 13·25°

Ytterbium sulphate. $Yb_2(SO_4)_3 . 8\, H_2O$.

time h.	n/64		time h.	n/128	
2	195·52	11·17	2	195·82	11·44
4	191·50	7·12	4	193·26	8·91
6	186·98	2·63	6	189·16	4·81
8	183·95	0·40	8	186·08	1·73

$12^h - 8^h = 11{\cdot}57^0$ $\qquad$ $12^h - 8^h = 9{\cdot}74^0$

$[\alpha]_D = -2{\cdot}0^0$ $\qquad$ $[\alpha]_D = 8{\cdot}65^0$

Thorium sulphate. $Th(SO_4)_2 . 9\, H_2O$.

n/64 in 1 hour — 180·85 — 3·53.
n/128 in 1 hour — 181·10 — 3·28.
n/256 in 1 hour — 184·34 — 0·04.

This tetravalent element belongs to a different series and shows a much greater hydrolysis than any of the sulphates of the trivalent elements.

IV. Catalysis of methylacetate.

The catalysis of the methylacetate was conducted in fused tubes of the hard Bohemian Kavalier glass in a boiling water bath with n/32 solutions of the earth sulphates. The acetic acid set free was titrated with a n/50 $NaOH$; as indicator methyl orange was used as other indicators did not suit.

The first sample was titrated immediately in the cold liquid, whereas the second after one hour, the third after two hours and the fourth after boiling for ninety hours. The time of 90 hours was chosen, in order to ensure, that even in the case of most basic earths complete hydrolysis was effected.

The sealed bomb was taken out of the steam bath, which was arranged in the same manner as in the case of inversion, and was cooled as much as possible by water in order to prevent evaporation of acetic acid during titration. For calculation the following formula was used:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{A - A_0}{A - A_t},$$

where t signifies the time of the heating, A the time found after 90 hours, A_0 the titre at the beginning and A_t the titre after the time t.

Yttrium sulphate n/32.

$$\begin{array}{ll} t = 60 \text{ m.} & t = 120 \text{ m.} \\ \left.\begin{array}{l} A_0 = 11{\cdot}70 \\ A_{60} = 12{\cdot}18 \end{array}\right\} k = 625\,.\,10^{-6} & \left.\begin{array}{l} A_0 = 11{\cdot}70 \\ A_{60} = 13{\cdot}78 \end{array}\right\} k = 628\,.\,10^{-6} \\ & A = 24{\cdot}75. \end{array}$$

Lanthanum sulphate n/32.

$$\begin{array}{ll} t = 60 \text{ m.} & t = 120 \text{ m.} \\ \left.\begin{array}{l} A_0 = 0 \\ A_{60} = 0{\cdot}23 \end{array}\right\} k = 124\,.\,10^{-6} & \left.\begin{array}{l} A_0 = 0 \\ A_{120} = 0{\cdot}41 \end{array}\right\} k = 112\,.\,10^{-6} \\ & A = 13{\cdot}45. \end{array}$$

Cerous sulphate n/32.

$$\begin{array}{ll} t = 60 \text{ m.} & t = 120 \text{ m.} \\ \left.\begin{array}{l} A_0 = 9{\cdot}82 \\ A_{60} = 30{\cdot}15 \end{array}\right\} k = 144\,.\,10^{-6} & \left.\begin{array}{l} A_0 = 9{\cdot}82 \\ A_{120} = 30{\cdot}62 \end{array}\right\} k = 145\,.\,10^{-6} \\ & A = 30{\cdot}15. \end{array}$$

Praseodymium sulphate n/32.

$$\begin{array}{ll} t = 60 \text{ m.} & t = 120 \text{ m.} \\ \left.\begin{array}{l} A_0 = 9{\cdot}2 \\ A_{60} = 10{\cdot}17 \end{array}\right\} k = 384\,.\,10^{-6} & \left.\begin{array}{l} A_0 = 9{\cdot}2 \\ A_{120} = 11{\cdot}14 \end{array}\right\} k = 395\,.\,10^{-6} \\ & A = 27{\cdot}95. \end{array}$$

Neodymium sulphate n/32.

$$\begin{array}{ll} t = 60 \text{ m.} & t = 120 \text{ m.} \\ \left.\begin{array}{l} A_0 = 9{\cdot}86 \\ A_{60} = 10{\cdot}98 \end{array}\right\} k = 440\,.\,10^{-6} & \left.\begin{array}{l} A_0 = 9{\cdot}2 \\ A_{120} = 12{\cdot}02 \end{array}\right\} k = 448\,.\,10^{-6} \\ & A = 28{\cdot}83. \end{array}$$

Samarium sulphate n/32.

$$\begin{array}{ll} t = 60 \text{ m.} & t = 120 \text{ m.} \\ \left.\begin{array}{l} A_0 = 6{\cdot}4 \\ A_{60} = 10{\cdot}34 \end{array}\right\} k = 149\,.\,10^{-5} & \left.\begin{array}{l} A_0 = 6{\cdot}4 \\ A_{120} = 13{\cdot}45 \end{array}\right\} k = 150\,.\,10^{-5} \\ & A = 27{\cdot}10. \end{array}$$

Gadolinium sulphate n/32.

$$\begin{array}{ll} t = 60 \text{ m.} & t = 120 \text{ m.} \\ \left.\begin{array}{l} A_0 = 6{\cdot}1 \\ A_{60} = 6{\cdot}49 \end{array}\right\} k = 197\,.\,10^{-6} & \left.\begin{array}{l} A_0 = 6{\cdot}1 \\ A_{120} = 6{\cdot}88 \end{array}\right\} k = 195\,.\,10^{-6} \\ & A = 20{\cdot}95. \end{array}$$

Terbium sulphate n/32.

$$t = 60\text{ m.} \qquad\qquad\qquad\qquad t = 120\text{ m.}$$
$$\left.\begin{array}{l} A_0 = 0 \\ A_{60} = 0{\cdot}45 \end{array}\right\} k = 403\,.\,10^{-6} \qquad \left.\begin{array}{l} A_0 = 0 \\ A_{120} = 0{\cdot}92 \end{array}\right\} k = 400\,.\,10^{-6}$$
$$A = 7{\cdot}8.$$

Erbium sulphate n/32.

$$t = 60\text{ m.} \qquad\qquad\qquad\qquad t = 120\text{ m.}$$
$$\left.\begin{array}{l} A_0 = 0 \\ A_{60} = 0{\cdot}50 \end{array}\right\} k = 444\,.\,10^{-6} \qquad \left.\begin{array}{l} A_0 = 0 \\ A_{120} = 0{\cdot}97 \end{array}\right\} k = 442\,.\,10^{-6}$$
$$A = 8{\cdot}4.$$

Ytterbium sulphate n/32.

$$t = 60\text{ m.} \qquad\qquad\qquad\qquad t = 120\text{ m.}$$
$$\left.\begin{array}{l} A_0 = 12{\cdot}10 \\ A_{60} = 12{\cdot}06 \end{array}\right\} k = 411\,.\,10^{-6} \qquad \left.\begin{array}{l} A_0 = 12{\cdot}10 \\ A_{120} = 13{\cdot}55 \end{array}\right\} k = 402\,.\,10^{-6}$$
$$A = 25{\cdot}9.$$

On calculating all values for $A_0 = 0$, the same results are obtained, as above.

The theoretical comparison of the results, obtained above, will be given in a further communication.

Institute of analytical and
inorganic Chemistry, Charles' University,
Prague.

Literature:

¹) Mendělěěv: *Ann. Chemie*, Suplementband VIII (1871), p. 133—229.

²) Brauner: His more than thirty papers and Notes on the chemistry of the Rare Earths are quoted in this *Collection*, II year (1930) p. 211.

³) Mendělěěv: *Berichte 29*, 4531 (1906—7).

A PRELIMINARY NOTE ON THE INFLUENCE OF SULPHUR DIOXIDE ON THE GLOW OF PHOSPHORUS

by A. BLÁHA and F. SCHACHERL.

J. Tausz and H. Görlacher (*Z. anorg. Chem.* 1930, *190*, 95) investigated the influence of sulphur dioxide on the upper pressure limit of the glow of phosphorus for small concentrations of this gas and found that the curve representing this influence has a *minimum* (Fig. 1, curve 1). This would indicate that sulphur dioxide acts first as a poison, but at higher concentrations is a positive catalyst.

We ascertained by experiment that phosphorus does not glow in *pure* sulphur dioxide. The curve describing the influence of sulphur dioxide on the upper pressure limit of the glow of phosphorus must thus show zero pressure at x 100%. For this reason the curve mentioned above should have besides the minimum a *maximum* as well.

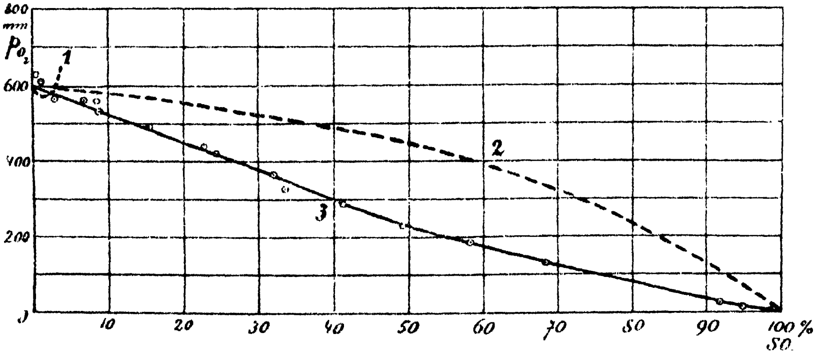


Fig. 1.

1. SO_2 Tausz and Görlacher
2. SO_2 Bláha and Schacherl
3. N_2 Tausz and Görlacher

We began therefore to study the influence of sulphur dioxide on the upper pressure limit at *greater concentrations.* The preliminary results of the experiments are shown in Table 1 and Fig. 1 (curve 2). Neither a maximum nor a minimum is indicated by these data.

Table 1.

$t = 20{\cdot}3^{0}$ C

x % SO_2	total pressure p mm	p_{O_2} mm	x % SO_2	total pressure p mm	p_{O_2} mm
0·36	629·6	625·1	32·07	543·6	368·1
0·62	619·1	613·2	33·36	491·9	326·7
0·91	615·8	608·1	41·27	493·4	288·9
2·67	580·0	562·5	49·18	459·6	232·8
6·68	604·9	562·5	58·21	453·1	188·6
8·39	613·1	559·7	68·31	417·3	131·7
8·55	579·9	528·5	91·75	355·0	29·2
15·44	589·8	497·0	94·88	331·2	17·0
22·79	573·6	441·4	98·83	277·9	3·3
24·17	555·2	419·6	100·00	0·0	0·0

In a paper on the influence of nitrogen peroxide on the glow of phosphorus (F. Schacherl, *Collection* 1930, *2*, 665; *Pub. Fac. Sci. Univ. Masaryk* 1930, *132*) attention was called to the unusual form of the curve for nitrogen, which is concave towards the x-axis, whereas the curves for other poisons are convex towards this axis. This anomaly disappears, as soon as the concentration of nitrogen is expressed by the ratio of partial pressures of nitrogen and oxygen instead of by the percentage of nitrogen.

Generally it may be said that the curves representing the influence of poisons on the maximum pressure limit of the glow of phosphorus are always convex towards the x-axis, if the concentrations of the poisons are expressed by the ratio of the partial pressures of the poison and the oxygen. However, if the concentration is expressed as a percentage, these curves are convex towards the x-axis (%) only when the constant a in the equation expressing the dependence of the maximum pressure p_x on the concentration x (expressed by the ratio of the poison to the oxygen),

$$p_x = \frac{k}{a + x},$$

is less than unity, i. e. when $a < 1$. However, if $a > 1$, the curve is concave towards the x-axis (%), and turns to a straight line, if $a = 1$.

The strength of a poison is estimated from the slope of the tangent to the curve for $x = 0$, which is given by $\frac{k}{a^2}$. For $x = 0$ $p_0 = \frac{k}{a}$, and from this $k = a \,.\, p_0$. Substituting this for k in the expression for the slope of the tangent we obtain $\frac{p_0}{a}$, and, as p_0 is identical for all poisons at the same temperature, hence the reciprocal value of the constant a is a measure of the strength of the poison at the same temperature.

The poison is thus the stronger, the more convex is the curve towards the x-axis ($^0/_0$), and the weaker, the more concave is the curve. Poisons with a linear dependence lie between both these types.

From the point of view given, the poisons may be classified as strong ($a < 1$), of medium strength ($a = 1$) and weak ($a > 1$).

Received December 1931.

Institute of Inorganic Chemistry,
Masaryk University, Brno.

DOSAGE DU TITANE A L'ÉTAT DE BIOXYDE AU MOYEN DE CARBONATE DE GUANIDINE EN MILIEU TARTRIQUE

par A. JÍLEK et J. KOŤA.

On sait que les sels alcalins des acides-alcools organiques — tels que les tartrates et les citrates — empêchent complètement la précipitation du titane par l'ammoniaque, et partiellement celle opérée par les lessives alcalines ou les carbonates alcalins. Dans les deux derniers cas le précipité, ne filtrant que difficilement, retient une proportion considérable de sels alcalins.

Si l'on parvenait à trouver à la place des précipitants cités plus haut un réactif de nature alcaline et qui fût capable d'effectuer une précipitation intégrale du titane en milieu tartrique, un tel procédé pourrait être mis à profit pour séparer le titane des corps simples non précipitables dans ces conditions, tel que par exemple l'aluminium.

Dans le travail présent, nous étudions si le carbonate de guanidine, qui nous a déjà rendu de bons services dans la séparation en milieu tartrique du glucinium d'avec l'aluminium,[1]) se laisserait utiliser pour le but en question.

Partie expérimentale.

a) Établissement du titre de la liqueur titanique.

Nous avons opéré avec des solutions de sulfate et de tétrachlorure de titane de la maison Merck, dont nous avons déterminé le titre par les procédés à l'ammoniaque de Thornton,[2]) à l'oxine de Berg-Teitelbaum,[3]) au cupferron de Lundell-Knowles.[4]) En outre, le titre de la solution de sulfate a été établi par évaporation d'un volume déterminé et calcination du résidu sec.

---

[1]) *Collection* III, 336 (1931).

[2]) W. M. Thornton: *Titanium* 88 (1927).

[3]) *Z. anal. Chem. 81*, 1 (1930).

[4]) W. M. Thornton: *Titanium* 90 (1927); *J. Ind. Eng. Chem. 12*, 344 (1920).

Dans 25 *cc* de solution fondamentale de sulfate de titane nous avons trouvé:

		en moyenne
par évaporation et calcination	0·1402 *gr* de TiO_2	0·1399 *gr* de TiO_2
	0·1397 *gr* de TiO_2	
par NH_3	0·1360 *gr* de TiO_2	0·1360 *gr* de TiO_2
	0·1360 *gr* de TiO_2	
par l'oxine 5)	0·1354 *gr* de TiO_2	
	0·1346 *gr* de TiO_2	0·1353 *gr* de TiO_2
	0·1360 *gr* de TiO_2	
par le cupferron 6)	0·1345 *gr* de TiO_2	
	0·1343 *gr* de TiO_2	0·1344 *gr* de TiO_2
	0·1343 *gr* de TiO_2	

On voit par ces chiffres que pour l'évaporation et la calcination la valeur moyenne est la plus élevée, tandis qu'elle est la plus faible pour le procédé au cupferron. Le fait que dans les filtrats après la précipitation on n'a jamais pu déceler de titane fait supposer que la liqueur titanique n'était pas complètement pure. C'est notamment la silice qui a éveillé nos soupçons. Elle pourrait en effet être retenue par le précipité titanique, surtout en milieu ammoniacal, moins facilement lors de la précipitation au moyen d'oxine en milieu acétique ou par le cupferron en milieu sulfurique.

Vu que les erreurs en plus étaient le plus sensibles dans la précipitation au moyen d'ammoniaque, nous avons dosé la silice dans ce précipité par le procédé connu, c'est-à-dire par la différence de poids avant et après le traitement par l'acide fluorhydrique en présence d'acide sulfurique du précipité calciné.

Dans 25 *cc* de la solution de tétrachlorure de titane nous avons trouvé, par précipitation à l'ammoniaque dans des vases à précipiter en verre d'Iéna, les valeurs suivantes:

0·1567 *gr* de TiO_2, après traitement à HF: 0·1560 *gr* de TiO_2
0·1568 *gr* de TiO_2, » » à HF: 0·1560 *gr* de TiO_2
0·1565 *gr* de TiO_2, » » à HF: 0·1555 *gr* de TiO_2

De manière analogue nous avons dosé la silice dans le précipité obtenu par précipitation à l'ammoniaque d'une nouvelle solution de sulfate de titane. 7) Dans 25 *cc* de cette liqueur on a trouvé:

0·1200 *gr* de TiO_2, après traitement à HF: 0·1173 *gr* de TiO_2.

---

5) Déterminé dans 5 *cc* de solution et ramené à 25 *cc*.

6) En raison du volume considérable du précipité le dosage a été fait sur 15 *cc*.

7) En capsule de porcelaine.

Il ressort des chiffres ci-dessus que le précipité d'hydroxyde titanique, qu'on ait opéré la précipitation par NH_3 en vase de verre ou en vase de porcelaine, renferme régulièrement une proportion plus ou moins sensible de silice.

On comprend en même temps pourquoi les valeurs obtenues par évaporation et calcination de la solution de sulfate étaient les plus élevées, abstraction faite des dernières faibles traces de SO_3, qui ne se laissent écarter que difficilement par calcination même alors qu'on a recours au carbonate d'ammonium.

b) Précipitation par le carbonate de guanidine.

Des essais préalables ont montré que la précipitation du titane par ce carbonate en présence de tartrate n'est quantitative — puisqu'il s'agit en fait d'une hydrolyse — que dans le cas où une solution sensiblement neutre est traitée, à l'ébullition, par un excès assez considérable de carbonate de guanidine qui, s'il est partiellement retenu par le précipité titanique, s'en laisse nettement écarter par calcination. Pour une précipitation complète du titane, jusqu'à 0·1 *gr* de TiO_2 et en présence de 1 *gr* d'acide tartrique (ajouté sous forme d'une solution à 2°/₀ neutralisée à l'ammoniaque), il faut environ 6 *gr* de carbonate de guanidine en solution à 4 ou 8°/₀.

S'agit-il d'une solution titanique trop acide, indifféremment de sulfate ou de chlorure, pour ne pas gaspiller l'agent précipitant, le mieux est de couper l'acidité excessive, après addition d'acide tartrique, en ne laissant subsister qu'une réaction faiblement acide au rouge méthyle. On opère la neutralisation au moyen de KOH, de $NaOH$ ou d'NH_3 dilués.

Toutefois, plus forte est l'acidité de la liqueur titanique neutralisée par l'ammoniaque, plus forte est la proportion de sel d'ammonium formé, et plus grande est par conséquent la perte de carbonate de guanidine, car sous l'action du sel ammonique le sel guanidinique passe à l'état de carbonate d'ammonium qui s'échappe en majeure partie pendant l'ébullition. Pour cette raison il vaut mieux que l'acidité excessive de la solution titanique soit coupée par les lessives alcalines.

En ce qui concerne le volume total lors de la précipitation, il est recommandable d'opérer en solutions un peu diluées; pour un volume de 300—400 *cc* on obtient les meilleurs résultats. Les vases en verre d'Iéna ou de porcelaine se prêtent le mieux, le dit verre résistant très bien à l'action du carbonate de guanidine.

Le précipité obtenu par ébullition de la solution titanique avec le carbonate de guanidine est très compact et n'adhère pas aux parois, de sorte que sa mise sur filtre ne présente pas de difficultés. On le lave, jusqu'à plus d'ion Cl' ou SO_4', avec une solution chaude à 1°/$_0$ environ d'azotate d'ammonium neutralisée au rouge méthyle par de l'ammoniaque diluée. Le lavage de 0·1 *gr* de TiO_2 exige environ 700—800 *cc* de liquide de lavage chaud.

En vue de la possibilité d'une séparation ultérieure du titane d'avec l'aluminium le lavage a été effectué, dans certains cas, d'abord avec un mélange de solutions chaudes de carbonate de guanidine et de tartrate d'ammonium prises dans le même rapport que lors de la précipitation, puis par une solution chaude d'azotate d'ammonium.

Pour obtenir le bioxyde de titane aussi blanc que possible, on recommande d'humecter le précipité, avant la calcination du filtre, de quelques gouttes d'acides sulfurique et azotique, puis comburer et calciner jusqu'à poids constant dans un petit four à chauffage électrique. Vu que les réactifs employés pour la précipitation ne sont jamais complètement exempts de fer, le bioxyde de titane obtenu par calcination n'est généralement pas tout-à-fait blanc, pas même alors que l'on a traité le précipité par les acides mentionnés plus haut.

Ainsi qu'il a été dit ci-dessus, nos liqueurs titaniques renfermaient un peu de silice. Il était à prévoir, si la silice était retenue par l'hydroxyde lors de la précipitation à l'ammoniaque, qu'il en serait de même lors de la précipitation de l'hydroxyde titanique au moyen du carbonate de guanidine en milieu tartrique. C'est ce que l'expérience a confirmé. Si le titane a été dosé par le dit réactif guanidinique en présence de tartrate, les résultats concordaient avec ceux obtenus en calcinant le résidu après évaporation d'un même volume de solution de sulfate de titane. Par contre, ils étaient plus élevés que les valeurs observées dans le procédé à l'ammoniaque, comme on verra plus bas.

Si, toutefois, le bioxyde de titane calciné, obtenu indifféremment par précipitation ammoniacale ou guanidinique, était débarrassé de la silice au moyen d'acide fluorhydrique, les résultats étaient pratiquement identiques les uns aux autres.

Il en ressort que lors de la précipitation à l'ammoniaque la silice n'est retenue par le précipité d'hydroxyde que partiellement, mais complètement dans le cas du carbonate de guanidine, ce qui est probablement dû à l'influence du carbonate d'ammonium qui prend naissance dans l'action du carbonate de guanidine sur le tartrate d'ammonium.

Dans 25 *cc* de solution de sulfate de titane (précipitation avec emploi de capsules en porcelaine) on a trouvé:

1. par calcination du résidu sec après l'évaporation 0·1209 *gr* de TiO_2 et après traitement à l'HF 0·1182 *gr* de TiO_2;
2. par le procédé à l'ammoniaque 0·1200 *gr* de TiO_2 et après traitement à l'HF 0·1173 *gr* de TiO_2;
3. par le procédé au carbonate de guanidine
   a) 0·1216 *gr*[8]) de TiO_2 et après traitement à l'HF 0·1182 *gr* de TiO_2;
   b) 0·1210 *gr*[9]) de TiO_2 et après traitement à l'HF 0·1178 *gr* de TiO_2;
   c) 0·1207 *gr*[10]) de TiO_2 et après traitement à l'HF 0·1175 *gr* de TiO_2.

Dans l'essai sub 3 *a)* le lavage du précipité (jusqu'à disparition de SO_4'') a été opéré par 500 *cc* environ d'une solution chaude à 1%, d'azotate d'ammonium neutralisée à l'NH_3, dans les autres essais, par 800 *cc* de même liqueur.

La valeur un peu élevée de l'essai sub 3 *a)*, 0·1182 *gr* de TiO_2, se laisse expliquer par une rétention de sel alcalin dans le précipité.

Il résulte des chiffres ci-dessus que l'accord entre les résultats obtenus dans les procédés à l'ammoniaque d'une part et au carbonate de guanidine d'autre part, est très satisfaisant si le précipité est soumis à un traitement à l'acide fluorhydrique. Il en est de même si l'on compare les chiffres obtenus par le procédé guanidinique avec ceux qu'on trouve par évaporation et calcination d'une solution étalon de sulfate de titane. C'est pourquoi nous ramenons, dans la suite, les chiffres obtenus par le procédé guanidinique au titre déterminé par évaporation et calcination de la liqueur de sulfate de titane. Pour neutraliser l'acide libre de la liqueur titanique après addition de 50 *cc* d'une solution à 2% d'acide tartrique neutralisee par NH_3, nous employons la soude caustique, et la précipitation est opérée au moyen d'une solution à 4% ou 8% de carbonate de guanidine. (Tableau I., voir page 77, 78, 79.)

Ces résultats mettent en évidence que le procédé au carbonate de guanidine en milieu tartrique peut très bien servir au dosage du titane. Pour ce qui concerne la séparation du titane d'avec l'aluminium, elle fait l'objet de recherches poursuivies.

---

[8]) Après neutralisation de l'acidité excessive par $NaOH$ étendue.

[9]) Après neutralisation de l'acidité excessive par KOH étendue.

[10]) Après neutralisation de l'acidité excessive par NH_3. Vu que l'acidité du liquide est considérable, la dose de carbonate de guanidine a dû être augmentée pour la raison signalée page 3. Si cette augmentation n'a pas été effectuée, on a trouvé 0·1144 *gr* de TiO_2, et après traitement à l'HF, 0·1103 *gr* de TiO_2. Un essai à blanc a d'ailleurs révélé que les réactifs employés, notamment la lessive alcaline, renfermaient, eux aussi, un peu de silice.

Tableau I.

Nº de l'essai	mgr de TiO_2 mis en œuvre	mgr de TiO_2 trouvés	Volume du réactif guanidinique	Volume total en cc après la précipitation	Durée d'ébullition en minutes	Repos à chaud en minutes	Lavage par une solution chaude de carbonate de guanidine et de tartrate[1])	Lavage par une solution chaude de NH_4NO_3 à 1%.	Remarques
1.	56·0	54·7	150	250	courte ébullition		—	200	
2.	28·0	28·2	150	250	5	120	—	200	Le filtrat a été maintenu à l'ébullition pendant 6 heures; peu de précipité
3.	22·4	22·5	150	250	5	120	—	196	
4.	28·0	28·3	150	250	5	120	—	195	
5.	16·8	16·6	150	250	5	120	—	187	
6.	28·0	28·3	150	250	5	120	115	108	Même remarque que pour l'essai 2.
7.	140·0	139·3	150	300	15	120	—	210	Le précipité est compact et filtre bien. Les filtres étaient de Schleicher-Schüll (bande bleue).
8.	56·0	55·9	150	300	12	120	125	85	
9.	28·0	28·3	150	300	10	120	—	230	
10.	84·0	84·2	150	300	5	45	70	150	
11.	84·0	84·5	150	300	5	45	65	135	Avant la calcination, le précipité a été humecté d'acides sulfurique et azotique.
12.	56·0	55·9	150	300	5	30	125	95	
13.	28·0	28·0	150	300	5	30	120	105	
14.	44·8	45·2	150	300	5	30	110	90	
15.	39·2	39·0	150	300	5	30	130	95	

Nº de l'essai	*mgr* de TiO_2		Volume du réactif guanidinique	Volume total en *cc* après la précipitation	Durée d'ébullition en minutes	Repos à chaud en minutes	Lavage par		Remarques
	mis en œuvre	trouvés					une solution chaude de carbonate de guanidine et de tartrate[1])	une solution chaude de NH_4NO_3 à 1%	
16.	11·2	11·8	150	300	5	30	115	105	Le précipité est compact et filtre bien. Les filtres étaient de Schleicher-Schüll (bande bleue).
17.	11·2	11·5	150	300	5	25	110	105	
18.	56·0	56·5	150	300	5	20	95	110	Avant la calcination, le précipité a été humecté d'acides sulfurique et azotique.
19.	56·0	56·2	150	300	5	20	110	120	
20.	112·0	111·3	150	300	5	30	132	100	Après addition de 200 *cc* d'une solution à 4% de carbonate de guanidine, le mélange devient trouble en peu de temps.
21.	112·0	111·2	150	300	5	45	125	115	
22.	140·0	140·0	200	300	5	30	120	105	
23.	140·0	139·8	200	300	5	30	120	110	
24.	112·0	111·8	200	300	5	30	120	105	
25.	112·0	111·6	200	300	5	30	105	110	
26.	84·0	83·9	200	300	5	30	95	125	
27.	84·0	83·8	200	300	5	30	110	120	
28.	112·0	111·5	200	400	5	30	105	105	
29.	112·0	111·4	200	400	5	30	120	105	
30.	28·0	28·6	200	400	5	30	120	110	
31.	28·0	28·1	200	400	5	30	115	100	

N° de l'essai	*mgr* de TiO_2 mis en œuvre	*mgr* de TiO_2 trouvés	Volume du réactif guanidinique	Volume total en *cc* après la précipitation	Durée d'ébullition en minutes	Repos à chaud en minutes	Lavage par une solution chaude de carbonate de guanidine et de tartrate[11]	Lavage par une solution chaude de NH_4NO_3 à 1°/₀	Remarques
32.	72·9	72·8	75[12]	400	5	20	110	100	
33.	72·9	72·6	75[12]	400	5	15	120	90	
34.	24·3	24·6	75[12]	400	5	20	110	110	
35.	121·5	121·8	75[12]	400	5	15	120	105	
36.	5·6	5·7	150	300	10	30	100	130	
37.	5·6	5·7	150	300	10	60	125	95	
38.	1·4	1·4*)	150	400	10	30	108	100	*) Le précipité est presque pulvérulant.
39.	1·4	1·5	150	400	5	30	65	65	
40.	4·2	4·1	150	400	5	30	80	75	
41.	2·8	3·0	150	400	5	30	80	70	
42.	0·84	1·0	150	300	5	2 heur.	60	50	
43.	1·12	1·1	150	300	5	2 heur.	62	55	
44.	0·56	0·5	150	300	5**)	3½ heur.	55	60	**) Le liquide ne devient trouble qu'après un repos à chaud de 3 heures et demie.
45.	0·28	—	150	400	10**)	3½ heur.	—	—	

---

[11] On prépare cette liqueur en mélangeant 75 *cc* d'une solution à 8°/₀ de carbonate de guanidine et 50 *cc* d'une solution à 2°/₀ d'acide tartrique neutralisée par l'ammoniaque au rouge méthyle.

[12] La précipitation a été opérée par une solution à 8°/₀ de carbonate de guanidine.

Voici maintenant la marche à suivre pour le dosage du titane par notre nouveau procédé :

La solution renfermant le titane à l'état de chlorure ou de sulfate (correspondant à 0·1 *gr* TiO_2 au maximum) et placée dans un verre à précipiter en verre d'léna ou une capsule en porcelaine, est additionnée de 50 *cc* d'une solution de tartrate d'ammonium.[13] Le mélange est ramené à faible acidité en neutralisant par $NaOH$ ou KOH au rouge méthyle. On ajoute ensuite 75 *cc* d'une solution filtrée à $8^0/_0$ de carbonate de guanidine, et l'on dilue par de l'eau distillée à un volume de 400 *cc* environ. Le liquide est porté à l'ébullition sur une toile métallique, maintenu à douce ébullition pendant 5 minutes environ, puis abandonné à un endroit chaud. Après que le précipité se fût déposé, on le recueille sur un filtre (Schleicher-Schüll bande bleue).

Le lavage est opéré au moyen d'une solution chaude à $1^0/_0$ d'azotate d'ammonium (neutralisé par NH_3 au rouge méthyle), jusqu'à disparition de l'ion Cl' ou SO_4''.[14] Le précipité est séché, mis en creuset de platine, puis, après combustion du filtre, calciné jusqu'à poids constant dans un four chauffé électriquement.

Institut de Chimie analytique
à l'École Polytechnique tchèque de Brno
(Tchécoslovaquie).

---

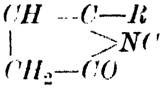
[13] La solution de tartrate d'ammonium est préparée en dissolvant 42·5 *gr* d'acide tartrique et en neutralisant par NH_3 au rouge méthyle. Le volume est alors ramené par H_2O à 2 litres.

[14] En vue de la séparation du titane on peut employer deux liquides de lavage: d'abord une solution chaude renfermant dans 400 *cc* 75 *cc* de carbonate de guanidine à $8^0/_0$ et 50 *cc* de tartrate d'ammonium de concentration mentionnée, puis une solution à $1^0/_0$ d'azotate d'ammonium.

SUR LA STABILITÉ DES PYRROLONES VIS-A-VIS DE L'EAU

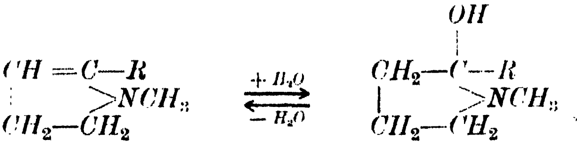
par R. LUKEŠ.

Dans mes travaux antérieurs 1) j'ai montré comment on peut arriver aux pyrrolones de formule générale



$$\begin{array}{l} CH=C-R \\ | \qquad\quad >NCH_3 \\ CH_2-CO \end{array}$$ (I),

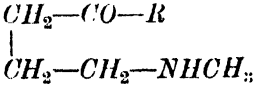
où R désigne un groupe soit alcoyle, soit phényle. Comme une des propriétés caractéristiques de ces corps, j'y signale leur faculté de fixer l'eau en donnant des dérivés 5-hydroxypyrrolidoniques (II) qui régénèrent la pyrrolone initiale lors de la distillation. Si nous envisageons les pyrrolones comme des dérivés oxo des Δ_2-pyrrolines, cette hydratation et déshydratation est analogue à l'hydratation et la déshydratation des pyrrolines à cela près que les dérivés de la 5-hydroxypyrrolidone (II) ne sont pas identiques aux amides cycliques respectifs des acides γ-cétoniques 2) voire même pas tautomères d'elles, tandis que les 2-hydroxypyrrolidines sont tautomères des γ-aminocétones. 3) Cette analogie se laisse exprimer par les schémas parallèles suivants:



$$\begin{array}{l} CH=C-R \\ \vdots \qquad\quad >NCH_3 \\ CH_2-CH_2 \end{array} \underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\rightleftarrows}} \begin{array}{l} \qquad\ \ OH \\ \qquad\ \ | \\ CH_2-C-R \\ | \qquad\quad >NCH_3 \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

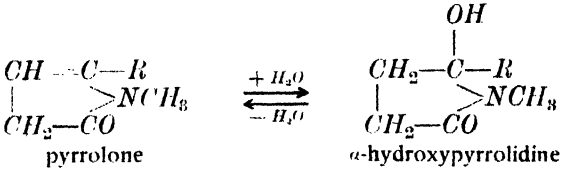
Δ_2-pyrroline α-hydroxypyrrolidine

est tautomère de



$$\begin{array}{l} CH_2-CO-R \\ | \\ CH_2-CH_2-NHCH_3 \end{array}$$

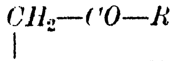
γ-amino-cétone



$$\begin{array}{l} CH=C-R \\ |\qquad\quad >NCH_3 \\ CH_2-CO \end{array} \quad \underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\rightleftarrows}} \quad \begin{array}{l} \qquad\quad OH \\ \qquad\quad | \\ CH_2-C-R \\ |\qquad\quad >NCH_3 \\ CH_2-CO \end{array} \quad \text{(II)}$$

pyrrolone α-hydroxypyrrolidine

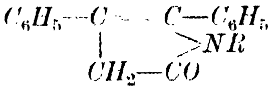
n'est pas tautomère de



$$\begin{array}{l} CH_2-CO-R \\ | \\ CH_2-CONHCH_3 \end{array}$$

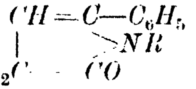
amide d'acide γ-cétonique

Chez les pyrrolones préparées par d'autres auteurs, aucune mention n'est faite de cette propriété. Cette remarque s'applique notamment à la diphénylpyrrolone4) (III), aux triphénylpyrrolones (IV)5) et (V),6) à la tétraphénylpyrrolone (VI)7) et ses dérivés *N*-alcoylés, ainsi qu'aux éthers des acides 5-méthyl-1-alcoylpyrrolone-(2)-carboniques (VII):8)



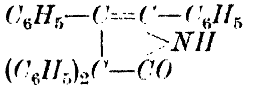
$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=C-C_6H_5 \\ \qquad\;\; |\qquad\quad >NR \\ \qquad\; CH_2-CO \end{array}$$

(III) $R=H$, (IV) $R=C_6H_5$



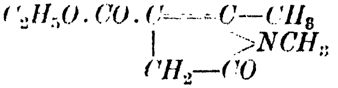
$$\begin{array}{l} \qquad\; CH=C-C_6H_5 \\ \qquad\quad |\qquad\quad >NR \\ (C_6H_5)_2C-CO \end{array}$$

(V)



$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=C-C_6H_5 \\ \qquad\qquad |\qquad\; >NH \\ (C_6H_5)_2C-CO \end{array}$$

(VI)

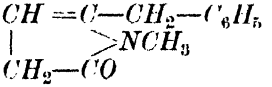


$$\begin{array}{l} C_2H_5O.CO.C=C-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad |\qquad\; >NCH_3 \\ \qquad\qquad\quad CH_2-CO \end{array}$$

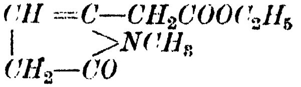
(VII)

Au cours de l'étude ultérieure des dérivés de la dite série j'ai préparé deux pyrrolones tout-à-fait stables vis-à-vis de l'eau, et qu'on peut faire bouillir avec l'eau pendant plusieurs heures sans qu'une proportion perceptible en passe à l'état hydraté. Dans leur solution bouillante elles cristallisent ensuite inaltérées, et l'évaporation des eaux mères donne, elle aussi, un produit identique au corps initial. Ce sont la 1-méthyl-5-benzylpyrrolone (2) (VIII) et le 1-méthylpyrrolone-(2)-acétate d'éthyle (IX). Je m'efforçais, il est vrai, d'introduire dans le noyau pyrrolonique encore les groupes $-CH_2-CH=CH_2$ et $-CH_2-CO-CH_3$, mais ces tentatives n'ont pas abouti jusqu'ici à un résultat positif.

(VIII)



$$\begin{array}{l} CH=C-CH_2-C_6H_5 \\ |\qquad\quad >NCH_3 \\ CH_2-CO \end{array}$$

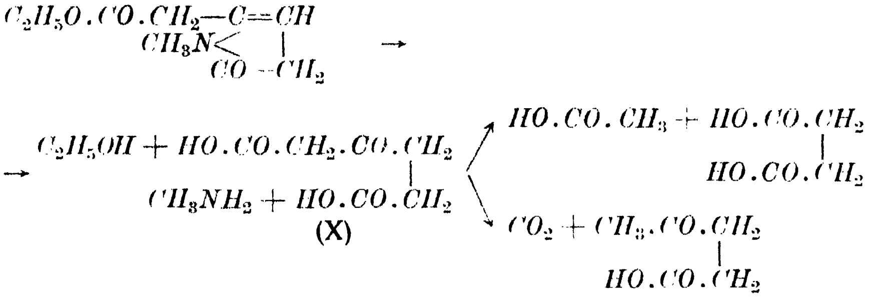


$$\begin{array}{l} CH=C-CH_2COOC_2H_5 \\ |\qquad\quad >NCH_3 \\ CH_2-CO \end{array}$$

(IX)

Le premier de ces corps, la 1-méthyl-5-benzylpyrrolone-(2) prend naissance dans l'action du chlorure de benzylmagnésium sur l'*N*-méthylsuccinimide sans qu'on puisse saisir le produit intermédiaire hydroxylé, comme c'est le cas dans l'action analogue des halogénures d'alcoyl- ou aryl-magnésium. Par ébullition prolongée avec les acides minéraux elle fournit l'acide δ-phényllévulique. Étant donné qu'on peut obtenir cette pyrrolone à partir de la méthylsuccinimide avec un rendement dépassant 80°/₀ du rendement théorique, et que sa transformation en acide δ-phényllévulique est quantitative, cette suite de réactions constitue la meilleure préparation de ce dernier acide cétonique.

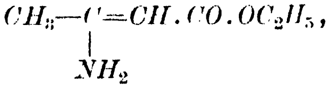
Le 1-méthylpyrrolone-(2)-5-acétate d'éthyle se forme à partir de la méthylsuccinimide et du bromoacétate d'éthyle par l'action du zinc. Le dédoublement hydrolytique de cette pyrrolone devrait donner, à côté de la méthylamine et de l'alcool, l'acide β-cétoadipique (X). A sa place apparaissent toutefois les produits de sa scission conduisant aux acides et à la cétone correspondants, c'est-à-dire d'une part les acides acétique et succinique, d'autre part, l'acide lévulique et le gaz carbonique:



$$\begin{array}{l} C_2H_5O.CO.CH_2-C{=}CH \\ \qquad\quad CH_3N\!<\quad | \qquad \rightarrow \\ \qquad\qquad\quad CO-CH_2 \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{r} C_2H_5OH + HO.CO.CH_2.CO.CH_2 \\ | \\ CH_3NH_2 + HO.CO.CH_2 \\ \text{(X)} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow HO.CO.CH_3 + HO.CO.CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad HO.CO.CH_2 \\ \searrow CO_2 + CH_3.CO.CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad HO.CO.CH_2 \end{array}$$

Dans le cas de mon 1-méthylpyrrolone-(2)-5-acétate d'éthyle (IX) et du 1-alcoyl-5-méthylpyrrolone-(2)-4-carboxylate d'éthyle préparé par Emery, il s'agit sans doute d'une analogie avec l'aminocrotonate d'éthyle:



$$\begin{array}{l} CH_3-C{=}CH.CO.OC_2H_5, \\ \qquad\;\; | \\ \qquad NH_2 \end{array}$$

où le groupe amino est stabilisé grâce à l'action du carboxyle en β par rapport au carbone porteur du groupe NH_2. Il est évident que chez les pyrrolones le groupe phényle exerce, dans cette position, une influence pareille. Il s'ensuit que parmi toutes les pyrrolones connues jusqu'à présent seule la triphénylpyrrolone (V) est capable de fixer l'eau. Que ce fait ait pu échapper, malgré cela, à l'attention des chimistes, cela doit être ramené à la grande insolubilité de la triphénylpyrrolone, et qui, sans pouvoir empêcher totalement la fixation de l'eau, peut néanmoins la ralentir d'une manière considérable, ainsi que je l'ai observé chez la 1-méthyl-5-phénylpyrrolone-(2).[9]) La question de la stabilité des pyrrolones vis-à-vis de l'eau paraît être liée à la facilité de formation des pyrrolones à partir des lactones non saturées; elle fera l'objet d'une recherche ultérieure.

Partie expérimentale.

1-Méthyl-5-benzylpyrrolone-(2).

A une solution de 113 *gr* de méthylsuccinimide dans 1 litre de benzène on a versé goutte à goutte le magnésien obtenu à partir de 250 *gr* de chlorure de benzyle dans 1 litre d'éther et de 48 *gr* de magnésium. Après 2 jours, le mélange a été décomposé par 1 *kg* de glace et 200 *gr* d'acide chlorhydrique concentré, ce qui a conduit à un liquide parsemé d'un produit cristallisé. Sans tenir compte des cristaux, la couche benzéno-éthérée a été séparée, les cristaux ont été repris dans du benzène, et, après écartement du solvant par distillation, le résidu a été distillé dans un courant de vapeur jusqu'à ce qu'il ne passât plus de dibenzyle. Le résidu dans le ballon distillatoire a été cristallisé dans l'alcool jusqu'à la stabilisation du point de fusion à 100°. Grâce à un travail systématique des eaux mères on a fini par obtenir en tout 155 *gr* de produit pur, soit 83% environ du rendement théorique.

Analyse:

Substance: 0·2584 *gr*, 14·440 *mgr*; CO_2 0·7260 *gr*, H_2O 0·1654 *gr*; N_2 0·958 *cc* (743 *mm*, 21°).

$C_{12}H_{13}ON$ (187·1): Calculé C 77·0%, H 7·0%, N 7·5%.
Trouvé C 76·6%, H 7·2%, N 7·5%.

Dédoublement hydrolytique. — 10 *gr* de pyrrolone sont chauffés avec 100 *gr* d'acide sulfurique à 10% pendant 3 heures à reflux. Pendant cette opération la pyrrolone se transforme en une huile incristallisable. Elle est dissoute dans une lessive alcaline, débarrassée des impuretés neutres éventuellement présentes par épuisement à l'éther. La solution alcaline sépare par l'acide chlorhydrique l'acide δ-phényllévulique à l'état d'une huile devenant cristalline au bout de quelques jours. (Lors de la préparation ultérieure l'acide cristallisait immédiatement après sa mise en liberté.) La recristallisation a été effectuée dans l'alcool absolu par addition d'éther de pétrole chaud. Le point de fusion a été trouvé à 56°, la littérature[10]) donne 55—56°.

Dosage du carboxyle:

0·7572 *gr* d'acide ont consommé 20·0 *cc* de $NaOH$ $N/5$.
$C_{10}H_{11}COOH$: Calculé 23·9$^0/_0$ de $COOH$.
Trouvé 23·7$^0/_0$ de $COOH$.

1-Méthylpyrrolone-(2)-5-acétate d'éthyle.

Une série d'essais de condensation a été effectuée d'une part en faisant varier le rapport méthylsuccinimide/bromoacétate d'éthyle, d'autre part, en opérant soit sans dissolvant, soit avec de l'essence. Toutefois, dans aucun cas le rendement ne dépassait 20$^0/_0$ du rendement théorique.

Exemple: Un mélange de 165 *gr* de bromoacétate d'éthyle et de 113 *gr* de méthylsuccinimide fut chauffé, au bain-marie et à reflux, avec un peu de rognures de zinc. Aussitôt que la réaction eût cessé d'être violente, on ajouta une nouvelle portion de zinc, et ainsi de suite jusqu'à ce que le zinc ne produisît plus de réaction. On ajouta ensuite la quantité de zinc nécessaire pour compléter 80 *gr*, puis on chauffa le tout pendant 10 heures dans un bain-marie bouillant. Le mélange réactionnel fut décomposé par de l'eau acidulée au moyen d'acide acétique, puis épuisé au benzène. Après qu'on eût chassé le solvant, on obtint une huile séparant bientôt des cristaux aciculaires. Recristallisés dans le benzène ou dans l'eau, ils fondent à 123^0.

Analyse:

Substance: 0·4026 *gr*, 0·2106 *gr*; CO_2 0·8710 *gr*, H_2O 0·2574 *gr*;
N_2 14·3 *cc* (744 *mm*, 14^0).

$C_9H_{13}O_3N$: Calculé C 59·0$^0/_0$, H 7·2$^0/_0$, N 7·7$^0/_0$.
Trouvé C 59·0$^0/_0$, H 7·2$^0/_0$, N 7·8$^0/_0$.

Dédoublement hydrolytique. — Le N-méthylpyrrolonoacétate d'éthyle a été chauffé à l'ébullition avec un excès d'eau de baryte. Les vapeurs et gaz dégagés ont été absorbés, après refroidissement, dans H_2SO_4 $N/5$, et ce dernier a été retitré au moyen d'alcali. De ce liquide neutre on a chassé par distillation l'alcool, dont on a ensuite déterminé la densité.

Substance: consommation de H_2SO_4 $N/5$ 84·14 *cc*,
alcool: 50·091 *cc* de densité 0·997, soit 1·5$^0/_0$.
Calculé 0·5276 *gr* de NH_2CH_3, 0·78 d'alcool.
Trouvé 0·5224 *gr* de NH_2CH_3, 0·75 d'alcool.

La solution alcaline restée dans le ballon distillatoire renfermait un précipité. Après essorage, on l'a dissous dans l'acide chlorhydrique, le baryum a été éliminé aussi exactement que possible par H_2SO_4, et le filtrat a été évaporé à sec. Le résidu cristallisé se laissait sublimer et recristalliser, après quoi il fondait à 183°, ce qui concorde avec le point de fusion de l'acide succinique.

Le filtrat après élimination des sels de baryum insolubles a été privé de l'excès de $Ba(OH)_2$ par CO_2, puis, après nouvelle filtration, il a été concentré à 100 *cc* environ. Le baryum a été écarté par H_2SO_4 et le filtrat a été réduit, par distillation, à un très faible volume. Le distillat consomma à la neutralisation 18 *cc* de $NaOH$ $N/5$, ce qui correspond à 0·216 *gr* d'acide acétique, supposant que l'acide lévulique contenu dans le ballon distillatoire ne soit pas entraîné avec la vapeur d'eau, et, au contraire, que la totalité de l'acide acétique passe lors de la distillation. La solution d'acétate de sodium obtenue par titrage a été transformée en acétate d'argent qui a été soumis à l'analyse.

Substance: 0·0762 *gr*, Ag 0·0489 *gr*.
$CH_3 . CO_2Ag$: Calculé Ag $64·6\,^0/_0$.
Trouvé Ag $64·3\,^0/_0$.

L'acide lévulique resté dans le ballon distillatoire a été neutralisé par $NaOH$ $N/5$. La solution de lévulate ainsi obtenue et concentrée à consistance sirupeuse a été additionnée de la quantité correspondante de chlorhydrate d'hydroxylamine. Il se sépara l'oxime lévulique qui, après recristallisation dans le benzène, fondait à 96° et ne montrait pas de dépression du point de fusion après mélange avec un produit témoin.

Institut de Chimie organique
à l'École Polytechnique tchèque de Prague
(Tchécoslovaquie).

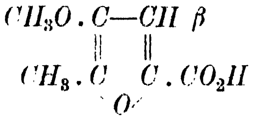
Bibliographie:

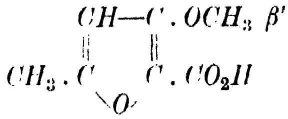
[1]) *Collection* 1929, *1*, 119, 334.
[2]) *Collection* 1929, *1*, 282, 617.
[3]) *Ber.* 1909, *42*, 1241.
[4]) *Annalen* 1892, *269*, 140.
[5]) *Annalen* 1892, *269*, 141.
[6]) *Ber.* 1889, *22*, 2880.
[7]) *Ber.* 1891, *24*, 510.
[8]) *Annalen* 1890, *260*, 146.
[9]) *Collection* 1929, *1*, 335, 339.
[10]) *Annalen* 1892, *268*, 89.

SUR LA CONSTITUTION DE L'ACIDE MÉTHOXYSYLVANE-CARBONIQUE DÉRIVE DE L'ACIDE 5-CÉTORHAMNONIQUE*)

par E. VOTOČEK et S. MALACHTA.

Dans un mémoire antérieur,**) nous avons montré que l'action du gaz chlorhydrique sur une solution de lactone 5-cétorhamnonique dans l'alcool méthylique anhydre donne naissance à un corps $C_8H_{10}O_4$ constituant l'éther méthylique d'un acide méthoxy-α-méthylfurfurane-carbonique (méthoxysylvane-carbonique). Les positions du méthyle et du carboxyle dans ce corps dérivaient de la constitution du corps initial, c'est-à-dire de la lactone 5-cétorhamnonique. Il n'en était pas ainsi de la position du groupe méthoxyle, pour lequel étaient, à priori, possibles deux positions, β ou β', comme le font voir les deux formules de structure suivantes:





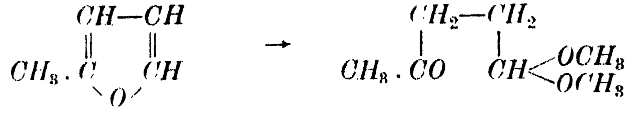
D'une manière provisoire, nous avons admis pour le méthoxyle la position β' par rapport au carboxyle, ce que semblait justifier la facile formation de ce méthoxyle, rappelant celle de l'éther éthoxy-crotonique dans l'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'éther acétyloacétique. Il est évident que nous n'avons aucunement pu considérer cette supposition comme étant une preuve définitive de la structure de notre acide méthoxysylvane-carbonique. C'est pourquoi nous nous sommes efforcé, dans l'étude ultérieure de l'acide en question, d'établir la position respectivement du méthoxyle ou de l'oxhydryle par dédoublement de notre corps en dérivés plus simples et de structure connue. Ce problème, nous avons en effet réussi à le résoudre, ainsi que l'on verra par ce qui suit.

---

*) Mémoire présenté à la Ceská Akademie věd a umění (Académie tchèque des Sciences et des Arts) le 5 février 1932.

**) *Collection* 1929, I, 449.

Avant tout, nous avons essayé de rompre l'anneau furanique de notre acide méthoxysylvane-carbonique de la manière employée en son temps par Harries qui, en faisant agir sur le sylvane une faible quantité d'acide chlorhydrique en milieu d'alcool méthylique anhydre (*Ber. 31*, 41), obtient, avec un bon rendement, l'aldéhyde lévulique sous la forme de l'acétal correspondant:



Toutefois, ce procédé n'a pas donné le résultat voulu dans notre cas: il ne se produit aucune scission mais tout simplement une éthérification de notre acide méthoxysylvane-carbonique, pas même alors que le chauffage avec le gaz HCl dans l'alcool méthylique est prolongé pendant 20 heures.

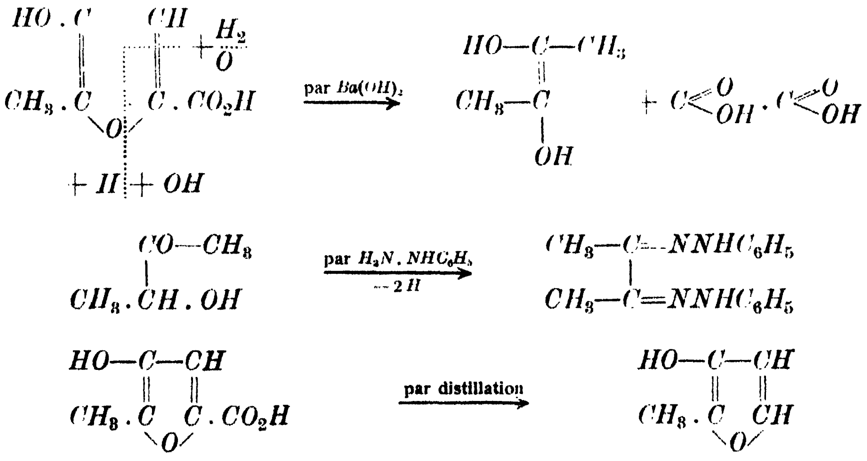
Par contre, nous avons abouti au résultat désiré par une autre voie sur laquelle nous avons été amenés par l'observation suivante: Lors de la saponification de l'éther méthylique de l'acide méthoxysylvane-carbonique par la potasse caustique avec mis en liberté ultérieure de l'acide carbonique au moyen d'acide chlorhydrique dilué, nous avons plus d'une fois observé qu'une acidulation èxcessive par l'acide minéral exerçait une influence défavorable sur le rendement en acide carbonique en le rabaissant quelquefois jusqu'au-dessous de $50^0/_0$ du rendement théorique. Outre cela, nous avons reconnu qu'en pareil cas le filtrat après l'acide carbonique réduisait fortement la liqueur cupropotassique et donnait avec la phénylhydrazine un trouble rappelant la formation des osazones.

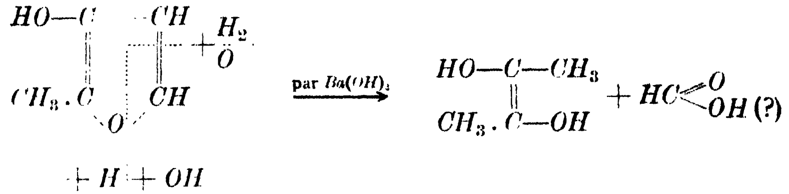
Il résultait de ces observations que l'acide chlorhydrique détermine dans les solutions aqueuses une décomposition de l'acide méthoxysylvane-carbonique. Cette décomposition, nous nous mîmes à l'étudier d'une manière approfondie sur l'acide méthoxylé pur (fraîchement cristallisé) en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique $N/5$. Après une heure et demie de chauffe avec refroidissement ultérieur, il se sépara une huile lourde et la couche aqueuse se montra réductrice vis-à-vis de la liqueur cupropotassique et donnait une coloration rouge cerise avec le chlorure ferrique.

Dans nos premiers essais, nous n'avons pas essayé d'isoler le produit huileux, mais le traitions immédiatement par de la baryte caustique en solution concentrée bouillante. La réaction fit déposer un précipité blanc qui s'est révélé être de l'oxalate de baryum. Le liquide aqueux, privé de l'oxalate de baryum par filtration et du baryum en solution par la quantité juste nécessaire d'acide sulfurique étendu, sépara par addition de phénylhydrazine un corps difficilement soluble de composition $C_{16}H_{18}N_4$ et fusible à 243°, dans lequel nous avons pu reconnaître l'osazone du diacétyle.

Dans les essais ultérieurs, nous avons tâché de saisir à l'état pur le produit huileux intermédiaire dû à l'action de l'acide chlorhydrique. A cet effet, nous l'avons retiré du liquide réactionnel au moyen d'éther, nous avons séché l'extrait éthéré par du sulfate de sodium anhydre, puis distillé sous pression réduite au-dessous de 2 *mm* de mercure.

L'huile obtenue nous a donné, par une nouvelle distillation sous 12 *mm* de mercure, un distillat dont la majeure partie passait soit entre 63 et 64°, soit — si le produit avait été conservé pendant un ou plusieurs jours — entre 156 et 158°. D'après l'analyse élémentaire, qui conduisait à la formule $C_5H_6O_2$, ce produit renferme un méthyle et un CO_2 en moins que l'acide méthoxysylvane-carbonique initial, en d'autres termes il constitue un sylvane monohydroxylé. En effet, un dosage de méthoxyle, opéré par le procédé Zeisel, a vérifié l'absence de OCH_3. D'autre part, lorsque l'hydroxysylvane obtenu a été traité par la baryte caustique bouillante, il ne se séparait plus d'oxalate de baryum, mais le liquide réactionnel donnait, par action de la phénylhydrazine, la même osazone de diacétyle qu'après le dédoublement cité plus haut. Comme auparavant, l'osazone a dû se former, ici encore, à partir de l'*acétoine* ayant pris naissance dans la décomposition par la baryte caustique du produit intermédiaire déméthylé ainsi que l'illustrent les schémas suivants:





Ainsi que nous le montrent les formules ci-dessus, la formation de l'acétoine n'est compréhensible qu'en admettant dans l'acide méthoxysylvane-carbonique le méthoxyle non pas en *β'* mais en *β*, ce qui constitue la preuve convaincante de la structure de l'acide en question.

Dans le même sens que par traitement consécutif au moyen d'un acide minéral et de la baryte caustique, l'acide méthoxysylvane-carbonique se décompose pendant sa conservation à la lumière. En voici la preuve: Un échantillon conservé, en vase de verre clos, pendant 3 mois à la lumière diffuse, se liquéfia et fournit par la phénylhydrazine également l'osazone de diacétyle.

Avant de terminer, disons que nous avons réussi à perfectionner la préparation de l'acide méthoxysylvane-carbonique en ce sens qu'il n'est plus nécessaire d'isoler le produit immédiat de la réaction entre la lactone 5-cétorhamnonique, l'alcool méthylique et le gaz chlorhydrique, c'est-à-dire l'éther méthylique de l'acide méthoxysylvane-carbonique. Il suffit, en effet, de saponifier le liquide réactionnel (renfermant le dit éther) directement par la lessive alcaline, ce qui donne l'acide méthoxysylvane-carbonique avec un rendement d'environ 87$^0/_0$.

Afin de caractériser l'acide méthoxysylvane-carbonique, nous en avons préparé la phénylhydrazide. Elle forme des cristaux fusibles entre 130 et 131°.

Partie expérimentale.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide méthoxysylvane-carbonique.

Parmi plusieurs essais concordants, dans lesquels nous décomposions l'acide méthoxysylvane-carbonique au moyen de HCl $N/5$, nous nous bornons ici à en décrire un seul:

16 *gr* d'acide méthoxysylvane-carbonique furent chauffés, à l'ébullition et à reflux, avec 80 *cc* de HCl $N/5$ pendant 2 heures. L'acide cristallisé initial entra en solution et ne se sépara plus lorsque, à la fin de l'expérience, le liquide réactionnel fut refroidi. A sa place apparût un produit huileux soluble dans un excès d'eau et qu'on a épuisé à l'éther.

Après écartement du solvant par distillation, l'huile résiduelle se transforma, au bout d'un jour, en une masse solide d'aspect vitreux.

Voici ses propriétés : Le corps réduisait la liqueur cupropotassique déjà à froid, se colorait en rouge cerise intense par le chlorure ferrique, en rouge par la potasse caustique. Nous avons essayé de déterminer son acidité par titrage au moyen de la soude caustique, sans toutefois pouvoir obtenir des résultats exacts, car la solution aqueuse se colorait déjà sous l'influence de l'alcali, ce qui rendait impossible l'établissement du point de virage. Le dosage du méthoxyle par le procédé Zeisel a montré que l'action de l'acide chlorhydrique $N/5$ détermine la déméthylation de la majeure partie des groupes méthoxyle. En effet, le produit n'accusait plus que 1·72°/₀ de (OCH_3), alors que l'acide méthoxysylvane-carbonique en demande théoriquement 19·75°/₀. En comparaison de l'acide méthoxysylvane-carbonique initial, ce produit, privé en majeure partie de son méthoxyle, donne la réaction de Lieben avec plus de facilité: traité par KI et $NaOH$ il donne un précipité abondant d'iodoforme déjà à la température ordinaire.

Ainsi qu'il sera montré plus bas, notre produit est essentiellement formé par l'acide hydroxysylvane-carbonique avec une faible proportion d'acide méthoxy échappé à la déméthylation.

Action de l'eau de baryte sur l'acide hydroxysylvane-carbonique brut.

Le dédoublement à la baryte a été effectué soit directement sur le liquide obtenu en chauffant l'acide méthoxysylvane-carbonique avec HCl $N/5$, soit sur le produit huileux extrait à l'éther de ce liquide. L'eau de baryte employée, sans être saturée à chaud, n'en renfermait pas moins plus de $Ba(OH)_2$ que les solutions saturées à la température du laboratoire. Nous en avons ajouté autant qu'il fallait pour que l'alcalinité se maintienne même après 1 minute d'ébullition. L'ébullition terminée, le liquide réactionnel a été refroidi, le sel de baryum déposé a été séparé par essorage et purifié par broyage avec de l'eau. Les eaux mères après ce précipité cristallin ont d'abord été privées de leur baryum en ajoutant de l'acide sulfurique dilué jusqu'à obtention d'une réaction légèrement acide, puis filtrées.

Phénylosazone de diacétyle.

Les échantillons du liquide aqueux renfermant le produit formé dans le dédoublement à la baryte donnaient par la phénylhydrazine un précipité rappelant les osazones. C'est pourquoi nous avons poursuivi la réaction sur une quantité un peu plus grande de ce produit, obtenue par scission barytique de 8 *gr* d'acide méthoxysylvane-carbonique. Après addition de 16 *gr* de phénylhydrazine, le mélange a été chauffé au bain-marie pendant 1 heure. Le dérivé phénylhydrazinique, mou d'abord, mais devenant solide plus tard, a été purifié par ébullition avec de l'alcool à 96%. Il pesait 0·9 *gr* et fondait d'abord à 243°, puis, après recristallisation dans le benzène bouillant, à 247°. Le produit est identique à la phénylosazone du diacétyle; en effet, le produit témoin préparé à partir du diacétyle présentait le même point de fusion de 247°. Ajoutons que nous plongions le tube capillaire renfermant la substance dans un bain porté préalablement à 220°. Dans la littérature, on donne 243—244° comme point de fusion maximum de la phénylosazone de diacétyle (Balcom).

Analyse élémentaire (effectuée sur un produit provenant d'une autre préparation):

Substance: I 0·1034 *gr*, CO_2 0·2726 *gr*, H_2O 0·0638 *gr*.
II 0·0736 *gr*, CO_2 0·1937 *gr*, H_2O 0·0469 *gr*.
$C_{16}H_{18}N_4$: Calculé C 72·13%, H 6·82%.
Trouvé I C 71·90%, H 6·90%.
II C 71·78%, H 7·12%.

Dosage d'azote:

Substance: 0·0921 *gr*, N 17·1 *cc* (19°, 733 *mm*).
$C_{16}H_{18}N_4$: Calculé N 21·05%.
Trouvé N 20·46%.

Acide oxalique.

Le sel de baryum brut obtenu dans le dédoublement barytique a été purifié par broyage avec de l'eau bouillante, puis essoré et séché. L'addition de la quantité calculée d'acide sulfurique a mis en liberté un acide organique qui se déposait de la solution concentrée par évaporation sous forme d'aiguilles atteignant jusqu'à ½ *cm* de longueur.

Le corps fondait à 100° et n'abandonnait pas de résidu noir lors de la calcination. Ces propriétés, ainsi que le titrage et l'analyse élémentaire, firent voir qu'on est en présence d'acide oxalique.

Dosage du carboxyle par titrage:

Substance: 0·1262 *gr*, consommation de KOH 0·1074 *gr*.
$C_2H_2O_4 . 2\ H_2O$: Consommation calculée 0·1124 *gr*.
Consommation réelle 0·1074 *gr*.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1836 *gr*, CO_2 0·1267 *gr*, H_2O 0·0784 *gr*.
$C_2H_2O_4 . 2\ H_2O$: Calculé C 19·04%, H 4·79%, O 76·17%.
Trouvé C 18·82%, H 4·77%, O 76·41%.

Décarboxylation de l'acide hydroxysylvane-carbonique par distillation. Hydroxysylvane.

Nous l'avons opérée d'une part par distillation à la pression ordinaire (I), d'autre part, en distillant sous pression fortement diminuée (II). Dans l'une des deux premières distillations nous avons retenu dans la potasse caustique l'acide carbonique dégagé dans la réaction.

I. L'acide hydroxysylvane-carbonique obtenu à partir de 15 *gr* d'acide méthoxy a été soumis à la distillation sous pression ordinaire. Des fractions suivantes ont été récoltées: Une première, distillant entre 60 et 100°, une deuxième, passant de 100 à 140° (la température se maintenait ici assez longtemps entre 100 et 105°), une troisième, passant entre 140 et 180°. Jusqu'à 180° on n'a observé aucune formation de fumées. La fraction résiduelle était assez considérable et se prit par refroidissement en une masse solide. Les fractions deuxième et troisième ont fini par donner, par de nouvelles distillations, une portion distillant à 154° (sous pression ordinaire).

Analyse élémentaire:

Substance: I 0·1494 *gr*; CO_2 0·3330 *gr*; H_2O 0·0852 *gr*.
II 0·1511 *gr*; CO_2 0·3361 *gr*; H_2O 0·0848 *gr*.
$C_5H_6O_2$: Calculé C 61·19%, H 6·17%, O 32·64%.
Trouvé I C 60·78%, H 6·38%, O 32·84%.
II C 60·66%, H 6·27%, O 33·07%.

Pour nous assurer que la composition de l'huile analysée est constante, nous l'avons soumise à une nouvelle distillation, cette fois-ci sous pression réduite. Elle passait entre 63 et 64° sous 12 *mm* de mercure. L'analyse élémentaire du produit ainsi redistillé a vérifié qu'on était en présence d'un corps pur, elle a fourni en effet des chiffres concordant avec ceux obtenus auparavant.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1744 *gr*; CO_2 0·3896 *gr*; H_2O 0·0988 *gr*.
$C_5H_6O_2$: Calculé C 61·19%, H 6·17%, O 32·64%.
Trouvé C 60·92%, H 6·28%, O 32·80%.

Nous avons dosé, en outre, le groupe oxhydryle de notre produit par le procédé Cerevitinov, mais les résultats étaient anormaux, car la valeur trouvée était de 6·65% de OH, alors que la valeur calculée pour 1 OH dans une molécule $C_5H_6O_2$ exige 17·37%. Il se peut que le corps hydroxy se transforme partiellement dans la forme tautomère carbonyle. Les analyses élémentaires s'accordent à montrer que la distillation a eu pour effet le détachement du carboxyle sous forme de gaz carbonique:

$$C_6H_6O_4 = C_5H_6O_2 + CO_2.$$

La nature du gaz dégagé a été établie qualitativement au moyen de l'eau de baryte, puis, dans une autre distillation sous pression ordinaire, le gaz carbonique a été absorbé dans la potasse caustique. Il est vrai que la totalité de CO_2 calculé n'a pu être trouvée, car au début de la distillation le dédoublement était très violent.

II. L'acide hydroxysylvane-carbonique provenant de 10 *gr* d'acide méthoxy a été distillé sous pression réduite à 2 *mm.* Ajoutons qu'au cour de la distillation les vapeurs dégagées firent monter la pression à 10—12—14 *mm.* La fraction brute principale nous a fourni, par une nouvelle distillation sous 12 *mm,* une portion passant entre 156—158° dont la composition était de nouveau $C_5H_6O_2$, tout comme pour la fraction bouillant entre 63—64° obtenue dans la préparation I.

Nous pensons que les deux produits, $C_5H_6O_2$ sont dans le rapport de polymérie, et nous ne manquerons pas de vérifier cette »hypothèse de travail« par des déterminations du poids moléculaire des corps en question.

Analyse élémentaire du produit distillant entre 156 et 158° sous 12 *mm*:

Substance: I 0·2794 *gr*; CO_2 0·6235 *gr*; H_2O 0·1555 *gr.*
II 0·1878 *gr*; CO_2 0·4216 *gr*; H_2O 0·1036 *gr.*
$C_5H_6O_2$: Calculé C 61·19%, H 6·17%, O 32·64%.
Trouvé I C 60·86%, H 6·22%, O 32·92%.
II C 61·23%, H 6·17%, O 32·60%.

La forme à point d'ébullition élevé du corps $C_5H_6O_2$ donne, elle aussi, des valeurs anormales, c'est-à-dire trop faibles, lors du dosage de l'oxhydryle par le procédé Cerevitinov. En effet, nous avons trouvé 6·29% de OH, tandis que la théorie pour 1 OH dans $C_5H_6O_2$ en exigerait 17·37%.

Le corps $C_5H_6O_2$ à point d'ébullition 156—158° n'est certainement plus un dérivé méthoxylé. Nous l'avons vérifié de façon directe par la méthode de Zeisel qui n'a fourni aucune trace d'iodure d'argent, ce qui prouve l'absence de groupes méthoxyle.

Scission de l'hydroxysylvane par la baryte.

1·6 *gr* de produit distillant à 156° sous 10 *mm* ont été portés à l'ébullition avec 4 fois leur poids d'eau, puis additionnés d'eau de baryte concentrée jusqu'à obtention d'une alcalinité persistante. Le liquide prenait d'abord une couleur jaune, puis rouge, et finit par devenir cerise. L'huile initiale entra entièrement en solution. Après un court chauffage, le liquide a été refroidi (sans donner de précipité), puis débarrassé, au moyen de H_2SO_4 à 20%, de l'ion $Ba^{\cdot\cdot}$, et légèrement acidulé par le même acide. Le filtrat après le sulfate de baryum a été traité par de la phénylhydrazine fraîchement distillée, dont on a ajouté 5·3 *gr*, soit 3 molécules (calculé sur l'hydroxysylvane mis en réaction). Après 1 heure de chauffage dans un bain-marie bouillant, le produit phénylhydrazinique solide a été essoré, puis purifié par ébullition avec de l'alcool à 96% chaud. Il formait de menus cristaux jaunâtres fusibles entre 246 et 247° (après immersion du tube capillaire dans un bain chauffé préalablement à 220°).

Dosage d'azote:

Substance: 0·1576 *gr*; N 29·0 *cc* (17°, 732 *mm*).
$C_{16}H_{18}N_4$: Calculé N 21·05%.
Trouvé N 20·45%.

Décomposition de l'acide méthoxysylvane-carbonique pendant la conservation à la lumière.

L'acide cristallisé a été abandonné, en vase de verre clos, pendant 3 mois à la lumière diffuse du laboratoire. Il finit par se liquéfier. Ainsi décomposé, il fournissait, lui aussi, la phénylosazone de diacétyle sous l'action de la phénylhydrazine:

1·2 *gr* de produit liquéfié, 2 *cc* d'eau, 2 *cc* d'alcool, 0·8 *gr* de phénylhydrazine.

Au bout d'une heure de repos à la température du laboratoire, le liquide fit déposer une très faible quantité (0·01 *gr*) d'un produit fusible entre 164 et 165°. Le filtrat après ce produit, chauffé au bain-marie, fournit une quantité plus considérable d'un dérivé phénylhydrazinique qui, purifié par une cristallisation dans le benzène, fondait entre 243 et 244° et renfermait d'azote autant qu'il fallait pour la phénylosazone de diacétyle.

Dosage d'azote:

Substance: 0·1083 *gr*; N 19·8 *cc* (21°, 743 *mm*).
$C_{16}H_{18}N_4$: Calculé N 21·05%.
Trouvé N 20·23%.

Procédé perfectionné pour l'obtention de l'acide méthoxysylvane-carbonique à partir de la lactone 5-cétorhamnonique.

Dans 400 *cc* d'alcool méthylique saturé de gaz chlorhydrique sec on introduit d'un seul coup 85 *gr* de lactone cétorhamnonique, après quoi on abandonne le tout à la température ordinaire. Le jour suivant, le liquide réactionnel est versé dans 1 litre d'eau, puis additionné de potasse caustique à 50%, jusqu'à alcalinité durable (indicateur phénolphtaléine). On chauffe ensuite à l'ébullition jusqu'à ce que toute l'huile soit entrée en solution (pour maintenir l'alcalinité, il faut ajouter pendant cette opération une faible quantité de potasse). Après refroidissement presqu'à la température du laboratoire, on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique dilué (1 : 1) jusqu'à réaction juste acide. Le liquide refroidi fait déposer des cristaux d'acide méthoxysylvane-carbonique, l'épuisement à l'éther des eaux mères en fournit une portion ultérieure. Les produits réunis donnent par recristallisation dans l'eau bouillante 72 *gr* d'acide méthoxysylvane-carbonique pur (p. de f. 158°), ce qui correspond à 87% du rendement théorique.

Phénylhydrazide méthoxysylvane-carbonique.

A 1 *gr* d'acide pulvérisé on ajoute 2 *cc* d'eau et la quantité d'alcool à 96% nécessaire pour amener la dissolution à la température ordinaire. On traite la solution par 0·7 *gr* (1 mol.) de phénylhydrazine récemment distillée. Le mélange s'échauffe faiblement et ne tarde pas à séparer de belles aiguilles atteignant jusqu'à 1 *cm* de longueur. Il finit par se prendre entièrement en cristaux. On essore, on lave par peu d'alcool, on recristallise le produit brut dans l'alcool à 60% bouillant. Ainsi purifiée, la phénylhydrazide fond entre 130 et 131°.

Dosage d'azote:

Substance: 0·1830 *gr*; N 18·6 *cc* (19°, 739 *mm*).

$C_{13}H_{14}O_3N_2$: Calculé N 11·38%.

Trouvé N 11·26%.

Institut de Chimie organique
à l'École Polytechnique tchèque de Prague
(Tchécoslovaquie).

Vychází měsíčně. - Odpovědní redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský.
Tiskne »Politika« v Praze. Novinová sazba povolena ředitelstvím pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929.

COLLECTION

DES TRAVAUX CHIMIQUES DE TCHÉCOSLOVAQUIE	OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL COMMUNICATIONS

RÉDIGÉE ET PUBLIÉE PAR EDITED AND PUBLISHED BY

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ

SOUS LE PATRONAGE DE LA UNDER THE PATRONAGE OF THE

REGIA
SOCIETAS SCIENTIARUM BOHEMICA

1932

ANNÉE IV YEAR

No. 3

MARS MARCH

PRAGUE

Tiskárna »Politika«

PUBLICATION MENSUELLE
SUBVENTIONNÉE PAR LE MINISTÈRE
DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE DE LA
RÉPUBLIQUE TCHÉCOSLOVAQUE.

PUBLISHED MONTHLY
WITH THE AID OF THE
BOARD OF EDUCATION OF THE
CZECHOSLOVAK REPUBLIC.

TABLE DES MATIÈRES: - CONTENTS:

A: JÍLEK et J. KOŤA: Sur le dosage pondéral, au moyen de carbonate de guanidine, du glucinium et sa séparation d'avec $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, WO_4'', MoO_4'', VO_4''', CrO_4'', AsO_3''', SbO_3''' et $Cu^{\cdot\cdot}$. . . . . *p.* *97*

J. KREJČÍ and F. SCHACHERL: Influence of chlorine and bromine on the glow of phosphorus . . . . *p.* *107*

J. B. CHLOUPEK and VL. Z. DANEŠ: The activity coefficients of silver ion in aqueous solutions of some strong electrolytes. — Part I. . . . . *p.* *124*

V. VESELÝ et F. ŠTURSA: Sur l'emploi du lithium pour la synthèse des homologues du naphtalène . . . . *p.* *139*

LE JOURNAL THE JOURNAL

COLLECTION

des travaux chimiques de Tchécoslovaquie

paraît une fois par mois. Le montant de l'abonnement annuel est fixé à l'équivalent de 26 francs suisses et peut être adressé à l'une des adresses suivantes:

of Czechoslovak chemical communications

appears monthly; the annual subscription equivalent to 26 Swiss Francs may be sent to one of the following addresses:

DEUTSCHLAND, DANMARK, NORGE, SVERIGE: 21 RM. Otto Harrassowitz, Leipzig C. 1., Querstrasse 14.

FRANCE: 120 Frs, Les Presses Universitaires de France, 49, Boulevard St. Michel, Paris (V.).

GREAT BRITAIN: £ 1, Mr. W. Muller, 26, Hart Street, London W. C. 1.

JAPAN: 11 Yen, Marusen Company, Ltd. 6, Nihonbashi, Tori-Nichome, Tokyo.

UNITED STATES OF AMERICA: $ 5, International Art & Science Book Co., 192 Broadway, New York, N. Y.

Č. S. R.: 170 Kč, Dr. J. Heyrovský, Prague II, Albertov 2030.
Postal Check No 89.262.

Rédacteurs et éditeurs: Editors and Publishers:

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ,

professeur de Chimie organique à l'École Polytechnique tchèque
Prague II, Trojanova 13.
Tchécoslovaquie.

Professor of Physical Chemistry, Charles' University
Prague II, Albertov 2030.
Czechoslovakia.

SUR LE DOSAGE PONDÉRAL, AU MOYEN DE CARBONATE DE GUANIDINE, DU GLUCINIUM ET SA SÉPARATION D'AVEC $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, WO_4'', MoO_4'', VO_4''', CrO_4'', AsO_3''', SbO_3''' ET $Cu^{\cdot\cdot}$.

III.

Par A. JÍLEK et J. KOŤA.

Il n'y a pas longtemps, nous avons décrit dans cette Collection une méthode de dosage, au moyen de carbonate de guanidine, du glucinium en presence d'aluminium, basée sur la précipitation en milieu de tartrate d'ammonium et d'aldéhyde formique.[1])

Il était à prevoir que le dit dosage du glucinium serait possible aussi en présence d'autres éléments non précipitables dans les conditions signalées. Ce sont les ions suivants: $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, WO_4'', MoO_4'', VO_4''', CrO_4'', AsO_3''', SbO_3''' et $Cu^{\cdot\cdot}$. Au point de vue pratique, c'est surtout la séparation du glucinium d'avec $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ qui présente de l'intérêt, sans parler bien entendu de l'aluminium dont il a déjà été question dans une de nos communications antérieures.

La marche suivie dans la séparation du glucinium d'avec les ions ci-dessus était la même que pour celle du glucinium d'avec l'aluminium. Elle offre l'avantage que, à la différence de la plupart des procédés usuels, le glucinium est précipité le premier, tandis que dans les autres procédés il est ordinairement dosé dans le filtrat. Comme dans le dosage en présence d'aluminium, la séparation a été élaborée pour des quantités de glucinium ne dépassant pas 0·1 *gr* de GlO. Ici encore, l'excès de sels d'ammonium doit être détruit au moyen d'alcali et d'aldéhyde formique, parce que le précipité glucinique est sensiblement soluble dans le carbonate d'ammonium formé dans la double décomposition du carbonate de guanidine par le sel ammonique. Comme il s'agissait uniquement de doser le glucinium, les ions cités plus haut n'ont été déterminés dans le filtrat que dans peu de cas.

Séparation du $Gl^{\cdot\cdot}$ d'avec $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Comme pour la paire glucinium-aluminium, cette séparation est assez pénible. Dans la plupart des méthodes employées jusqu'à présent, on détermine le glucinium seulement dans le filtrat, c'est-à-dire après l'élimination du fer. Plusieurs parmi ces méthodes constituent des procédés par compensation très marqués. L. E. Rivot[2]) sépare le glucinium et le fer en se basant sur le comportement différent de leurs oxydes lors de la réduction au moyen d'hydrogène. A la différence de l'oxyde de glucinium, l'oxyde ferrique est réduit par l'hydrogène à l'état de fer métallique, aisément soluble dans l'acide chlorhydrique dilué; la glucine calcinée, par contre, ne se dissout que difficilement dans cet acide. F. S. Havens et F. A. Way[3]) basent un procédé de séparation du glucinium et du fer sur la grande volatilité du chlorure ferrique. P. Jannasch et J. Locke[4]) opèrent la séparation des deux métaux par le carbonate d'ammonium en présence de sulfure d'ammonium, ce qui fait que le fer se précipite sous forme de sulfure, alors que le glucinium reste en solution. Ch. L. Parsons[5]) se sert du bicarbonate de sodium qui précipite le fer, tandis que le glucinium passe dans le filtrat. Dans le même but, Ch. L. Parsons et S. K. Barnes[6]) emploient le carbonate de sodium, Th. Scheerer,[7]) le carbonate de potassium; L. Moser et J. Singer[8]) précipitent le fer, en présence d'aluminium, par le tannin en milieu acétique. M. Schleier, E. A. Aktinson, E. F. Smith et R. Burgass[9]) effectuent la précipitation du fer, en présence d'aluminium, par l'α-nitroso-β-naphtol. M. Wunder et P. Wenger,[10]) arrivent au même résultat par un excès de lessive de soude. Toutefois, W. Kroll,[11]) L. Moser et J. Singer[12]) mettent en doute l'applicabilité de ce procédé. M. Nieszner[13]) sépare le fer d'avec l'aluminium au moyen d'oxyquinoléine, G. Wyrouboff[14]) précipite le glucinium, en présence de fer, à l'état d'oxalate double de glucinium et de potassium. F. Matatschki[15]) obtient leur séparation en épuisant au moyen d'éther saturé de gaz chlorhydrique.

Dans le travail présent, nous proposons le carbonate de guanidine pour séparer le glucinium d'avec le fer. Ce dernier doit être présent sous sa forme trivalente, le fer bivalent est, en effet, précipité par le carbonate de guanidine de même que le glucinium. Voici comment on procède:

Une solution faiblement acide, le mieux chlorhydrique (si elle contient trop d'acide, on s'en débarrasse par évaporation), et ne renfermant que 0·1 *gr* de GlO et 0·15 *gr* de Fe_2O_3 au maximum, est additionnée de 50 *cc* de tartrate d'ammonium (obtenu en neutralisant 42·5 *gr* d'acide tartrique par de l'ammoniaque indicateur rouge méthyle et en ramenant par H_2O à 2 litres). Après avoir coupé l'acidité par de l'alcali dilué de telle manière que le liquide reste faiblement acide

Tableau I.

No.	Mis en œuvre BeO en *mgr*	Mis en œuvre Fe_2O_3 en *mgr*	Trouvé BeO en *mgr*	Trouvé Fe_2O_3 en *mgr*	Différence BeO en *mgr*	Différence Fe_2O_3 en *mgr*	Addition de sel en *gr*	Le précipité apparaît pendant	Repos en heures	Liquide de lavage en *cc*	Note
1.	4·44	143·0	44·6		+ 0·2			$30''$	36	195	Composition du liquide de lavage: dans 250 *cc* 150 *cc* de carbonate de guanidine à 4%, 50 *cc* de tartrate d'ammonium (42·5 *gr* d'acide tartrique neutralisés par NH_3 au rouge méthyle et ramenés par H_2O à 2 *l*), 2·5 *cc* de formaline à 40%.
2.	66·7		66·8	143·2	+ 0·1	+ 0·2		$30''$		205	
3.	8·9		8·8		— 0·1			$1^{1}/_{2}'$—$2'$	12	185	
4.	22·2		22·4		+ 0·2			$1^{1}/_{2}'$—$2'$		200	
5.	88·9		88·9		± 0·0			$^{1}/_{2}'$		210	
6.	4·4		4·1		— 0·3		1 $NaCl$	$3'$—$5^{1}/_{2}'$		210	
7.	8·9		8·7		— 0·2		2 $NaCl$	$1^{1}/_{2}'$—$2'$	20	210	
8.	8·9		8·6		— 0·3		3 $NaCl$	$1^{1}/_{2}'$—$3'$		210	
9.	4·4		4·4		± 0·0		2·75 $Na_2SO_4 . 10\,aq$	$4'$—$6'$		200	
10.	8·9		8·8		— 0·1		5·51 $Na_2SO_4 . 10\,aq$	$4'$—$6'$	48	180	
11.	4·4		2·8		— 1·6		8·26 $Na_2SO_4 . 10\,aq$	$6'$—$10'$	20	200	
12.	44·4		44·0		— 0·4		4·47 K_2SO_4	$1'$—$2'$	12	190	
13.	4·4		3·7		— 0·7		1·5 K_2SO_4	$3^{1}/_{2}'$—$6^{1}/_{2}'$	18	150	
14.	22·2		22·2		± 0·0		8·26 $Na_2SO_4 . 10\,aq$	$2'$—$3'$	36	200	
15.	22·2		21·9		— 0·3		3·8 KCl	$1^{3}/_{4}'$—$2^{1}/_{2}'$	36		
16.	44·4		44·7		+ 0·3		1 NH_4Cl	$^{3}/_{4}'$—$1^{1}/_{4}'$	20		
17.	44·4		44·8		+ 0·4		2 NH_4Cl	$40''$—$1^{1}/_{4}'$	20		

vis-à-vis du rouge méthyle, on ajoute, à froid et en agitant, 150 *cc* d'une solution filtrée à $4^0/_0$ de carbonate de guanidine, 2·5 *cc* de formaline à $40^0/_0$; puis on ramène le volume, par addition d'eau, à 250 *cc* environ. Le précipité soyeux n'est recueilli qu'après un repos suffisamment prolongé (de 12 à 14 heures), et cela sur un filtre Schleicher-Schüll bande bleue. On le lave, jusqu'à disparition de Cl' ou SO_4'' par 200 *cc* environ d'un liquide de lavage froid renfermant dans 250 *cc* 50 *cc* de tartrate d'ammonium de concentration signalée, 150 *cc* de carbonate de guanidine à $4^0/_0$ et 2·5 *cc* de formaline (sensiblement neutre). Le précipité lavé est calciné, le mieux dans un petit four Heraeus, jusqu'à poids constant, et converti par cela en GlO.

Dans le filtrat, on peut précipiter le fer par l'hydrogène sulfuré; le sulfure obtenu est traité par l'acide azotique, et la solution est précipitée par l'ammoniaque.

Les résultats obtenus par ce procédé se trouvent réunis dans le tableau I. Dans certains cas, la séparation du glucinium d'avec le fer a été opérée en présence de quantités variables de sels alcalins ou de 1 à 2 *gr* de chlorure d'ammonium qui a été détruit par de l'alcali et de la formaldéhyde avant l'addition du carbonate de guanidine. (Tableau I., voir p. 99.)

Séparation du $Gl^{\cdot\cdot}$ d'avec le $Fe^{\cdot\cdot}$.

Réactifs: 150 *cc* de carbonate de guanidine à $4^0/_0$, 50 *cc* de tartrate d'ammonium, 2·5 *cc* de formaline à $40^0/_0$, volume total 250 *cc* environ.

Séparation du $Gl^{\cdot\cdot}$ d'avec l'UO_2''.

M. Wunder et P. Wenger[16]) séparent UO_2'' et $Be^{\cdot\cdot}$ en milieu faiblement acide en précipitant l'uranium par l'eau oxygénée et en dosant le glucinium du filtrat, après avoir chassé H_2O_2 par ébullition, au moyen d'ammoniaque. Le procédé servant à séparer $Be^{\cdot\cdot}$ et $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (voir ci-dessus) se laisse appliquer de même à la séparation du $Be^{\cdot\cdot}$ d'avec UO_2'', comme le fait voir le tableau II.

Tableau II.

Réactifs: comme pour le tableau I.

No.	Mis en œuvre		Trouvé *mgr* de BeO	Différence *mgr* de BeO	Le précipité apparaît après	Repos en heures	Liquide de lavage en *cc*	Note
	mgr de BeO	*mgr* de U						
1.	22·2	100	22·2	± 0·0	25″—60″	12	200	Liquide de lavage comme dans le tableau I.
2.	44·4	100	44·1	— 0·3	20″—45″			

Séparation du $Gl^{\cdot\cdot}$ d'avec le $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

Pour séparer $Gl^{\cdot\cdot}$ et $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ d'avec $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, F. Bourion[17]) met à profit la volatilité plus grande du chlorure de glucinium et du chlorure de thorium dans un courant de S_2Cl_2; les chlorures passés sont alors séparés par un excès de lessive alcaline. L. Moser et J. Singer[18]) précipitent le thorium en présence de glucinium, en milieu acétique (2%), par une solution de tannin, le glucinium du filtrat par l'ammoniaque.

Ajoutons que la précipitation par le tannin doit être répétée. En employant le carbonate de guanidine comme précipitant, et en observant la marche signalée plus haut lors de la séparation d'avec le fer, on obtient une séparation nette du $Gl^{\cdot\cdot}$ et du $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Voir à ce sujet le tableau III.

Tableau III.

Réactifs: Comme pour le tableau I.

No.	Mis en œuvre *mgr* de BeO	Mis en œuvre *mgr* de Th	Trouvé *mgr* de BeO	Différence *mgr* de BeO	Le précipité apparaît après	Repos en heures	Liquide de lavage en *cc*	Note
1.	22·2	100	22·3	+ 0·1	25″—60″	12	200	Liquide de lavage comme dans le tableau I.
2.	44·4		44·5	+ 0·1	15″ - 50″			

Séparation du $Gl^{\cdot\cdot}$ d'avec le $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

De même que pour la paire $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ — $Be^{\cdot\cdot}$, L. Moser et L. Singer[19]) séparent le $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ et le $Gl^{\cdot\cdot}$ par le tannin en liqueur acétique et précipitent le glucinium du filtrat par l'ammoniaque. O. Ruff et E. Stephan[20]) emploient pour la séparation le phosphate d'ammonium en milieu d'acide sulfurique à 2%. Le zirconium se précipite à l'état de ZrP_2O_7, le glucinium passé dans le filtrat, par l'ammoniaque, sous forme de $BeNH_4\,PO_4.6H_2O$ que l'on transforme en $Be_2P_2O_7$ par calcination.

En opérant de même que dans le cas de la paire $Be^{\cdot\cdot}$ — $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, nous avons obtenu les résultats figurant dans le tableau IV.

Tableau IV.

Réactifs: Comme pour le tableau I.

No.	Mis en œuvre *mgr* de BeO	Mis en œuvre *mgr* de Zr	Trouvé *mgr* de BeO	Différence *mgr* de BeO	Le précipité se forme après	Repos en heures	Liquide de lavage en *cc*	Note
1.	22·2	100	21·8	— 0·4	20″—60″	12	220	Liquide de lavage comme dans le tableau I.
2.	44·4		44·4	± 0·0	15″—30″			

Séparation du $Gl^{\cdot\cdot}$ d'avec le $Tl^{\cdot}$.

L. Moser et F. List[21]) opèrent cette séparation en hydrolysant par l'azotite d'ammonium en présence d'alcool méthylique; le thallium est précipité, dans le filtrat, à l'état de chromate, après addition d'alcool, ce qui suppose l'absence de tout autre sel précipitable par ce solvant.

Ici encore, les conditions de la précipitation guanidique étaient celles signalées à propos de la paire $Gl^{\cdot\cdot} — Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Le tableau V en résume les résultats.

Tableau V.

No.	Mis en œuvre *mgr* de BeO	Mis en œuvre *mgr* de Tl	Trouvé *mgr* de BeO	Différence *mgr* de BeO	Le précipité se forme après	Repos en heures	Liquide de lavage en *cc*	Note
1.	22·2	100	22·2	± 0·0	25″—45″	12	170	Liquide de lavage comme dans le tableau I.
2.	22·2		22·2	± 0·0	25″—45″			

Séparation du $Gl^{\cdot\cdot}$ d'avec le CrO_4''.

L. Moser et J. Singer[22]) arrivent à l'effectuer en précipitant le chrome, en milieu acétique, par le tannin, et le glucinium du filtrat par l'ammoniaque. En employant le carbonate de guanidine a séparation ne réussit pas pour $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, car dans ce cas les valeurs obtenues pour le glucinium sont inférieures aux valeurs calculées. Par contre, on obtient d'excellents résultats avec CrO_4'', si, bien entendu, on observe la marche habituelle déjà signalée à propos des séparations antérieures.

Tableau VI.

No.	Mis en œuvre *mgr* de BeO	Mis en œuvre *mgr* de Cr	Trouvé *mgr* de BeO	Différence *mgr* de BeO	Le précipité se forme après	Repos en heures	Liquide de lavage en *cc*	Note
1.	44·4	100	44·3	— 0·1	15″—30″	12	200	Liquide de lavage comme dans le tableau I.
2.	44·4		44·2	— 0·2	15″—30″			

Séparation du $Gl^{\cdot\cdot}$ d'avec le MoO_4''.

L. Moser et J. Singer[22]) l'opèrent par l'azotite d'ammonium en présence d'alcool méthylique. Notre procédé guanidique a donné les résultats suivants:

Tableau VII.

No.	Mis en œuvre *mgr* de *BeO*	Mis en œuvre *mgr* de *Mo*	Trouvé *mgr* de *BeO*	Différence *mgr* de *BeO*	Le précipité se forme après	Repos en heures	Liquide de lavage en *cc*	Note
1.	22·2	100	22·2	± 0·0	25″—45″	12	210	Liquide de lavage comme dans le tableau I.
2.	44·4		44·3	— 0·1	20″—35″			

Séparation du $Gl^{\cdot\cdot}$ d'avec le $Cu^{\cdot\cdot}$.

On sait qu'on peut séparer ces deux métaux par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide ou par électrolyse; dans le filtrat débarrassé de H_2S on peut doser le glucinium par NH_3.

Au moyen du carbonate de guanidine, la séparation a été effectuée dans les conditions habituelles. Le cuivre contenu dans le filtrat a été dosé soit par le procédé sulfhydrique (avec dissolution du sulfure dans HNO_3 et électrolyse ultérieure), soit par électrolyse directe du filtrat concentré par évaporation et acidulé par H_2SO_4.

Tableau VIII.

No.	Mis en œuvre *mgr* de *BeO*	Mis en œuvre *mgr* de *Cu*	Trouvé *mgr* de *BeO*	Trouvé *mgr* de *Cu*	Différence *mgr* de *BeO*	Différence *mgr* de *Cu*	Le précipité se forme après	Repos en heures	Liquide de lavage en *cc*	Note
1.	44·4	119·2	44·3	119·4	—0·1	+0·2	20″	12	220	Liquide de lavage comme dans le tableau I.
2.	44·4	79·4	44·5	79·1	+0·1	—0·3				

Séparation du $Gl^{\cdot\cdot}$ d'avec l'AsO_3'''.

L. Moser et F. List[24]) l'opèrent par H_2S en liqueur acide ou par distillation à l'état de trichlorure d'arsenic. Notre procédé guanidique a fourni les résultats que voici:

Tableau IX.

No.	Mis en œuvre *mgr* de *BeO*	Mis en œuvre *mgr* de *As*	Trouvé *mgr* de *BeO*	Différence *mgr* de *BeO*	Le précipité se forme après	Repos en heures	Liquide de lavage en *cc*	Note
1.	22·1	100	22·7	+ 0·5	45″—80″	12	200	Liquide de lavage comme dans le tableau I.
2.	44·4		44·6	+ 0·2	25″—45″			

Séparation du $Gl^{\cdot\cdot}$ d'avec le SbO_3'''.

L. Moser et F. List[25]) précipitent l'antimoine, par H_2S, à l'état de la forme noire de trisulfure d'antimoine (Vortmann-Metzl).

Notre procédé habituel au carbonate de guanidine a conduit aux résultats figurant dans le tableau suivant.

Tableau X.

No.	Mis en œuvre mgr de BeO	Mis en œuvre mgr de Sb	Trouvé mgr de BeO	Différence mgr de BeO	Le précipité se forme après	Repos en heures	Liquide de lavage en cc	Note
1.	22·2	100	22·5	+ 0·3	1'—1½'	12	200	Liquide de lavage comme dans le tableau I.
2.	22·2		22·4	+ 0·2	1½'—2½'			

Séparation du $Gl^{\cdot\cdot}$ d'avec le VO_4'''.

L. Moser et J. Singer[26]) utilisent leur procédé au tannin en milieu acétique et précipitent le glucinium, dans le filtrat, par NH_3. Lorsque nous avons essayé de précipiter par le carbonate de guanidine en présence de tartrate d'ammonium et de formaldéhyde, nous avons observé que l'addition du dit tartrate à la solution faiblement acide renfermant les deux ions en question détermine une mise en liberté d'acide vanadique et que la liqueur devient jaune. Si, après cela, on ajoute le carbonate de guanidine, il y a précipitation non seulement de glucinium, mais partiellement encore d'acide vanadique, ce qui se trahit par la couleur jaune du précipité. Pour l'éviter, il faut que la solution faiblement acide, renfermant $Gl^{\cdot\cdot}$, VO_4''' et le tartrate d'ammonium, soit préalablement alcalinisée soit par l'ammoniaque, soit, mieux encore, par un alcali fixe dilué (jusqu'à décoloration). Après cela, on coupe l'excès d'alcalinité par un acide (indicateur rouge méthyle) et l'on ajoute le carbonate de guanidine. En procédant ainsi on obtient des résultats exacts, comme le fait voir le tableau suivant.

Tableau XI.

No.	Mis en œuvre mgr de BeO	Mis en œuvre mgr de V	Trouvé mgr de BeO	Différence mgr de BeO	Le précipité se forme après	Repos en heures	Liquide de lavage en cc	Note
1.	22·2	100	22·3	+ 0·1	20"—60"	12	200	Liquide de lavage comme dans le tableau I.
2.	44·4		44·6	+ 0·2	40"—60"			
3.	44·4		44·5	+ 0·1				

Séparation du $Gl^{\cdot\cdot}$ d'avec le WO_4''.

L. Moser et J. Singer[27]) appliquent, ici encore, leur procédé au tannin. Lorsqu'on emploie notre méthode guanidique, il faut, pour obtenir de bons résultats, procéder de la même manière que pour la paire $Gl^{\cdot\cdot}$ — VO_4'''. En effet, si l'on précipitait par le carbonate de guanidine une solution faiblement acide renfermant $Gl^{\cdot\cdot}$ et WO_4'' à côté du tartrate d'ammonium, le précipité retiendrait partiellement du tungstène ainsi que le mettent en évidence les essais 3 et 4 du tableau XII.

Tableau XII.

No.	Mis en œuvre *mgr* de BeO	Mis en œuvre *mgr* de W	Trouvé *mgr* de BeO	Différence *mgr* de BeO	Le précipité se forme après	Repos en heures	Liquide de lavage en *cc*	Note
1.	22·2	100	22·1	— 0·1	30″—60″	12	220	Liquide de lavage comme dans le tableau I.
2.	44·4		44·5	+ 0·1	20″—30″			
3.	22·2		32·3	+ 10·1	1″			
4.	44·4		51·0	+ 6·6	1″			

Résumé.

Les auteurs étendent leur méthode de séparation du glucinium d'avec l'aluminium au moyen du carbonate de guanidine et en présence de tartrate d'ammonium et de formaldéhyde, à la séparation du glucinium d'avec les cations et anions suivants: $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, MoO_4'', CrO_4'', AsO_3''', SbO_3''', VO_4''', WO_4''. Le mode opératoire reste le même que pour la séparation de $Gl^{\cdot\cdot}$ et d'$Al^{\cdot\cdot\cdot}$: Une solution glucinique faiblement acide (le mieux chlorhydrique) renfermant l'un des divers ions cités, est additionnée de tartrate d'ammonium, après quoi l'excès d'acide est détruit par $NaOH$ au rouge méthyle, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une acidité faible. Après addition de formaldéhyde, on précipite par le carbonate de guanidine.

Si l'on est en présence de VO_4''' ou de WO_4''', on est obligé de modifier un peu la marche du dosage: Après l'addition du tartrate d'ammonium, on commence par alcaliniser au moyen de $NaOH$ ou d'NH_3, on coupe l'alcalinité excessive par HCl (indicateur rouge méthyle), et, enfin, on précipite par le carbonate de guanidine en ajoutant en même temps de l'aldéhyde formique.

Si ce procédé est appliqué en présence de VO_4'' ou de WO_4'' en milieu faiblement acide, on trouve pour le glucinium des valeurs trop élevées. Dans le cas de VO_4'', la couleur jaune du précipité dénote la rétention d'acide vanadique, dans le cas de WO_4'', le précipité est il est vrai blanc, mais les résultats n'en sont pas moins élevés.

Voici maintenant les détails de la marche à suivre pour effectuer les séparations citées: A une solution, le mieux chlorhydrique, faiblement acide (si elle l'est trop, on chasse l'acide par évaporation) et renfermant au maximum 0·1 *gr* de GlO à côté des ions ci-dessus, on ajoute d'abord 50 *cc* d'une solution de tartrate d'ammonium (préparée à partir de 42·5 *gr* d'acide tartrique par neutralisation au rouge méthyle au moyen d'ammoniaque et dilution à 2 litres), puis tant de lessive alcaline que le liquide reste faiblement acide au rouge méthyle. Si l'on est en présence de VO_4''' ou de WO_4''', on rend la solution faiblement alcaline par $NaOH$, KOH ou NH_3, et l'on coupe l'alcalinité par un acide en employant le rouge méthyle comme indicateur. On opère la précipitation, en agitant constamment, par 150 *cc* d'une solution filtrée de carbonate de guanidine à $4^0/_0$ et 2·5 *cc* de formaline à $40^0/_0$ de manière à obtenir un volume total de 250 *cc*. Le précipité soyeux est filtré, après un repos de 12 à 24 heures, sur un filtre Schleicher-Schüll bande bleue, et lavé, jusqu'à plus de Cl' ou de SO_4'', par environ 200 *cc* d'un liquide de lavage dont 250 *cc* renferment 150 *cc* de carbonate de guanidine à $4^0/_0$, 50 *cc* de tartrate d'ammonium de concentration citée plus haut. Après lavage, le précipité est calciné jusqu'à poids constant et pesé.

Institut de Chimie analytique
à l'École Polytechnique tchèque
de Brno (Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

1) *Collection* III, 336 (1931).
2) *Ann. Chim. Phys.* (3), 30, 1850.
3) *Ann. J. Sci.* (4), *8*, 1899, 217.
4) *Z. anorg. Chem. 7*, 1894, 92.
5) *J. Amer. Chem. Soc. 26,* 1904, 721.
6) *Z. anal. Chem. 46*, 1907, 292.
7) *Pogg. Ann. 51*, 1840, 472.
8) *Monatsh. 48*, 1927, 673.
9) *Chem. Ztg. 16*, 1892, 420; *J. Amer. Chem. Soc. 17*, 1895, 688; *Z. angew. Chem. 9*, 1896, 596.
10) *Z. anal. Chem. 51*, 1914, 470.
11) *Met. Erz. 23*, 1926, 594.
12) *Monatsh. 48*, 1927, 673.
13) *Z. anal. Chem. 76*, 1929, 135.
14) *Z. anal. Chem. 46*, 1907, 446.
15) *Z. Kryst. 63*, 1926, 957.
16) *Z. anal. Chem. 53* (1914), 371.
17) *Ann. Chim. Phys. 8* (1920), 547.
18) *Monatsh. 48*, 1927, 686.
19) *Monatsh. 48*, 1927, 685.
20) *Z. anorg. Chem. 185*, 1930, 219.
21) *Monatsh. 51* (1929), 183.
22) *Monatsh. 48*, 1927, 684.
23) *Monatsh. 51*, 1929, 186.
24) *Monatsh. 51*, 1929, 186.
25) *Monatsh. 48*, 1927, 687.
26) *Monatsh. 48*, 1927, 684.

INFLUENCE OF CHLORINE AND BROMINE ON THE GLOW OF PHOSPHORUS

by J. KREJČÍ and F. SCHACHERL.

Introduction.

This is an extension of previous work on the influence of nitrogen dioxide on the upper pressure limit of the glow of phosphorus[1]) to chlorine and bromine, the action of these also not having been studied quantitatively as yet.

Th. Graham[2]) has already found that 4% of chlorine in air inhibit the glowing of phosphorus at 63° F (17·2° C).

Vogel jun.[3]) put a piece of phosphorus fastened to a glass rod into a divided bell jar containing 25 cu. in. of air. The phosphorus glowed quietly in this air at 12·5° C. When 3·5 cu. in. of chlorine were admitted, phosphorus ceased to glow entirely. However, if 1·5 cu. in. of the chlorine were absorbed in water, the phosphorus began gradually to glow again. From this Vogel concluded that 8 volumes of chlorine to 100 volumes of air (7·43% of chlorine) prevent the glow of phosphorus.

Vogel investigated also the influence of bromine on the glow of phosphorus. In a bottle filled with air and bromine vapour phosphorus glowed at 10° C more feebly indeed than in pure air, but it did not completely cease to glow.

E. Meyer and E. Müller[4]) mention chlorine among the substances preventing ionization of air accompanying autoxidation of phosphorus.

E. J. Bowen and A. C. Cavell[5]) estimated the intensity of the glow of phosphorus from the blackening of a photographic plate and found that chlorine lowers the intensity of glow of phosphorus inhibiting it completely at higher concentrations. At low concentrations of chlorine the dependence of the intensity of glow i on the concentration of chlorine can be expressed by the linear relation

$$i = 6{\cdot}7\left[1 - 0{\cdot}433\frac{Cl_2}{O_2}\right].$$

This relation holds as long as i does not fall to a fifth of its value in pure oxygen. At higher concentrations the relation ceases to be linear, and at $\frac{Cl_2}{O_2} = 6{\cdot}9$ phosphorus stops glowing.

Preparation of reagents.

Phosphorus, *air* and *oxygen* were prepared or purified in the same way as described previously.1)

Chlorine was prepared by electrolysis of fused silver chloride in vacuo in an apparatus represented in Fig. 1 (compare W. A. Shenstone,6) Mellor and Russell,7) Dixon and E. C. Edgar).8)

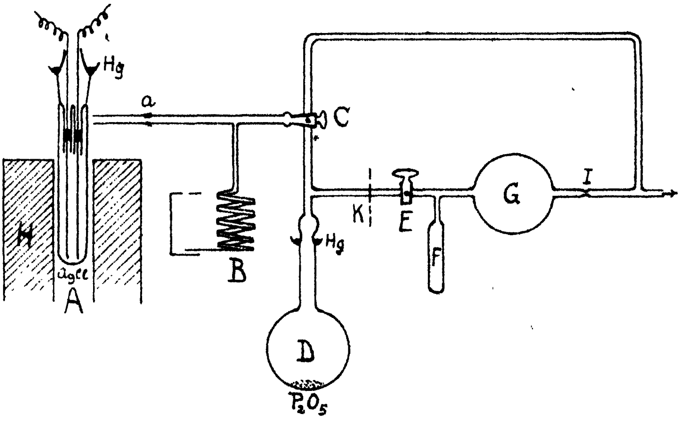


Fig. 1.

The electrolysis was performed in the tube, *A*, of hard Jena glass 3·5 *cms* wide and 25 *cms* long using carbon electrodes (manufactured by Conradty Nürnberg) which had previously been thoroughly ignited. The electrodes were fastened by means of platinum wires to a ground joint made tight by mercury, and arranged to be as widely separated from each other as possible. The tube, *A*, was connected by means of the ground joint, *a*, to the Bodenstein glass manometer, *B*, by which the course of the electrolysis could be followed, and by means of the three-way cock, *C*, either directly to the »Cenco« air pump, or to the round-bottomed flask, *D*, filled with phosphorus pentoxide, and joined to the apparatus by means of a mercury seal. This flask was connected through the stopcock, *E*, to the condensation vessel, *F*, and to the bulb, *G*. The vessel *A* was placed in a Heraeus electric furnace, *H*, connected to a thermoregulator, the temperature being maintained just above the melting point of silver chloride. The electrodes were then immersed in the molten salt, the whole apparatus was evacuated, and current from a 12 volt storage battery switched on. The current of 2·8 amp. was commuted from time to time in order to prevent a too quick formation of silver dendrites. The first portions of chlorine were pumped off. The gas evolution was very slow, and the preparation of one liter of chlorine lasted six hours. The chlorine was dried overnight by phosphorus pentoxide in the flask, *D*, then condensed by liquid air into the evacuated vessel, *F*, whereupon the stopcock, *E*, was closed, the bulb, *G*, melted off at the constricted place, I, cut off at *K* and fused on to the apparatus previously used for the study of the influence of nitrogen peroxide on the glow of phosphorus. There the chlorine was condensed again and the uncondensed gas pumped off.

The *silver chloride* used for the electrolysis was precipitated according to Richards and Staehler[9]) by hydrochloric acid from a solution of silver nitrate, recrystallized three times. First only a small amount of acid was added, and after standing for 24 hours a slight excess of the reagent. The precipitate was washed in a funnel with a porous plate first by very dilute hydrochloric acid, then by cold water, to prevent its agglomeration,[10]) and the water was sucked off. The silver chloride was then fused in a porcelain crucible for five hours in order to expel all water. The solidified product, which was as colourless as glass, in accordance with the observation of Richards and Wells,[10]) was cut up into smaller pieces by means of a pure steel knife. All these operations were performed in a dark room lighted only by red light.

The *water* used was prepared from ordinary distilled water by redistilling it twice, first with alkaline potassium permanganate, using a hard glass condenser, and then with acid potassium sulphate using a tin condenser.

The *hydrochloric acid* was purified as follows: To pure hydrochloric acid a few crystals of potassium permanganate were added, and the solution boiled three times to liberate bromine and iodine and to oxidize organic matter. The acid thus purified was redistilled in vacuo, and only the middle fraction was used.11)

The *bromine* (Merck's preparation) was shaken in a large separating funnel with distilled water,12) then with a $15^0/_0$ solution of potassium bromide (Merck pro analysi)13) and finally again with distilled water. This bromine was redistilled from a saturated solution of potassium bromide to which a small amount of zinc oxide (Kahlbaum pro analysi) was added.14) In this way chlorine and iodine resp. were removed.

The distillate was used for preparing potassium bromide by dropping bromine cautiously and with continual agitation into a solution of potassium oxalate, prepared by neutralizing a solution of pure oxalic acid (Kahlbaum pro analysi) by a solution of pure potassium carbonate (Kahlbaum pro analysi). Both substances were once recrystallized before neutralization. The potassium bromide thus formed was recrystallized twice, freed from mother liquor in a centrifuge, dissolved in water, and the solution evaporated three times on a water bath in a quartz dish with a small amount of recrystallized potassium permanganate (Kahlbaum pro analysi) and redistilled sulphuric acid. Thus some bromine is liberated which displaces any residual iodine present.

The residue was carefully fused in a platinum dish for two hours in order to burn the organic impurities.15) From this bromide the bromine was set free by recrystallized potassium permanganate and redistilled sulphuric acid,17) the amounts of both these substances being calculated so, that some undecomposed bromide remained in the distilling vessel. In this way the last traces of chlorine were removed.

The pure bromine was collected in a vessel with phosphorus pentoxide (Kahlbaum pro analysi) well closed by a ground stopper, and left there with periodic shaking for several days. From this vessel the bromine was redistilled into another vessel similar to that described above for chlorine, and solidified in the condensation tube by means of liquid air; the whole vessel was then fused on to the measuring apparatus. There the bromine was again frozen twice by means of a mixture of solid carbon dioxide and ether, and the uncondensed gas pumped off.

All vessels containing hydrochloric acid were removed from the room where the bromine was being purified and the room was perfectly ventilated.18) The air from this room showed no trace of hydrogen chloride when bubbled through a solution of silver nitrate.

The *sulphuric acid* used for purifying bromine was distilled with recrystallized potassium permanganate (Kahlbaum pro analysi) from a retort of Jena glass wrapped with asbestos. Only the middle portion free from halogens was used,10) precautions being taken for quiet boiling.11)

The experimental arrangement.

The apparatus and procedure of measurement were the same as in previous work,1) only the capillary stopcock, *L*, (see Fig. 1, l. c.) was replaced by the stopcock, *K*, of the Fig. 2, the grinding of which was slightly injured round the inclined bore, in order that the gas might escape slowly into the vacuum even when the stopcock was closed. This device made it possible to dilute very gradually the gas in the vessel, *I*, containing phosphorus. The mode of diluting the gas was as follows:

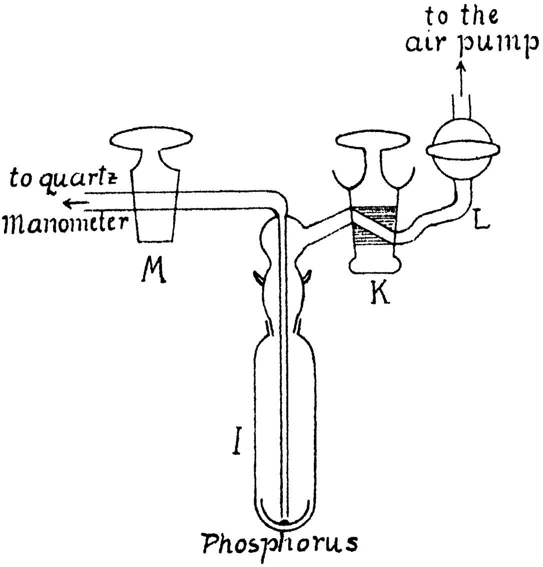


Fig. 2.

The stopcocks *K* and *L* were opened and the vessel with phosphorus, *I*, was evacuated. Then the stopcock *L* was closed and the mixture of gases admitted into *I* by means of the stopcock *M*. By closing *K* and opening *L* the gas in *I* was gradually diluted, until the phosphorus began to glow. At that moment the stopcock *M* was closed and *K* opened. Then the pressure was read on the quartz manometer.

Results of measurement.

The results obtained are summarized in table 1. and Fig. 3.

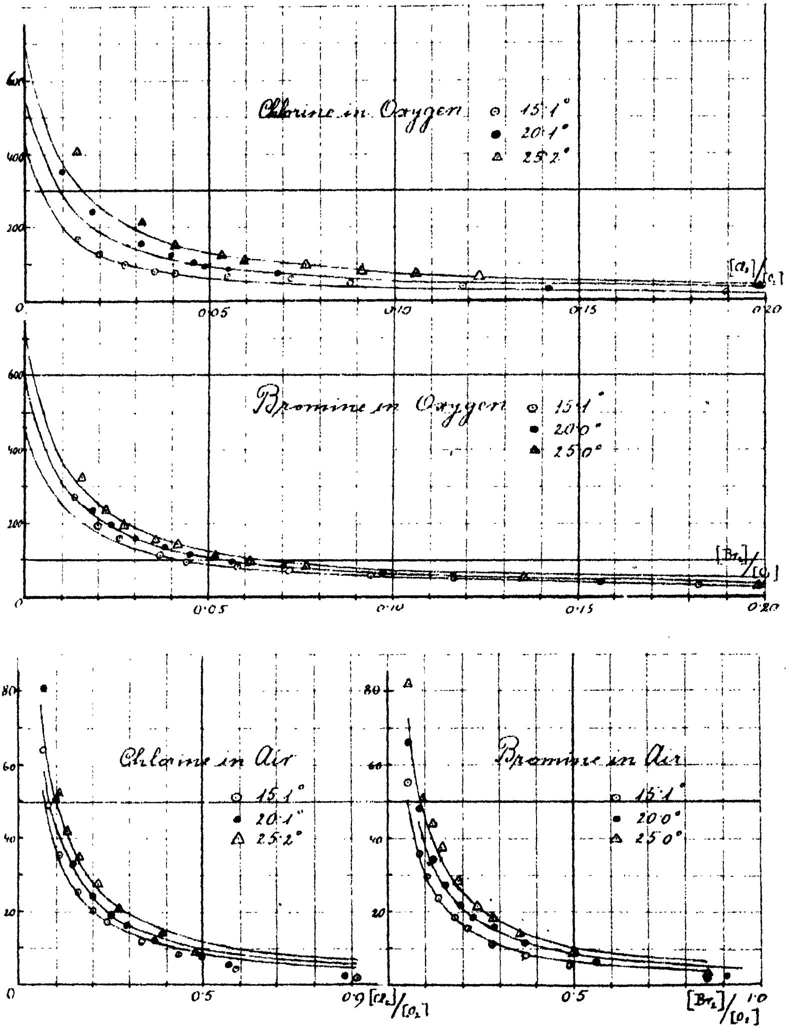


Fig. 3.

Table 1.

Chlorine.

Oxygen at 15·1°.

$\%$	1·402	1·940	2·649	3·356	4·041	5·221	6·706	8·118	10·592	15·927
$\frac{[Cl_2]}{[O_2]}=$	0·01421	0·01978	0·02721	0·03472	0·04211	0·05508	0·07188	0·08835	0·11846	0·18944
pressure in *mms Hg.*										
	181·3	134·9	90·4	89·2	79·8	75·3	68·5	58·7	49·8	34·3
	175·7	133·5	102·9	87·8	78·4	73·9	68·5	53·1	49·0	32·9
	177·1	132·1	102·9	83·6	77·8	71·1	68·5	52·5	46·2	34·3
	170·1	132·1	101·5	82·2	77·0	71·1	67·1	51·8	46·2	32·9
	170·1	133·5	104·3	82·2	77·0	71·1	67·1	50·4	42·0	32·9
Mean values	174·9	133·2	100·4	85·0	78·0	72·5	67·9	53·3	46·6	33·5
oxygen	172·4	130·6	97·7	82·1	74·8	68·7	63·3	48·9	41·6	28·1

Oxygen at 20·1°.

$\%$	0·992	1·775	3·077	3·794	4·350	4·626	5·284	6·393	12·393	17·831
$\frac{[Cl_2]}{[O_2]}=$	0·01001	0·01807	0·03174	0·03943	0·04547	0·04850	0·05578	0·06829	0·14146	0·21700
pressure im *mms Hg.*										
	367·2	255·1	174·0	132·5	117·8	96·1	87·5	79·0	40·9	32·5
	360·8	255·1	169·8	131·1	111·6	97·5	87·5	77·6	42·3	30·3
	353·2	243·9	165·6	129·7	108·8	98·9	86·1	79·0	40·9	30·3
	364·1	250·3	161·5	129·7	106·0	97·5	86·1	76·2	40·9	30·3
	356·8	246·5	153·8	128·3	104·4	96·1	84·7	74·8	42·3	29·7
Mean values	360·4	250·2	164·9	130·3	109·7	97·2	86·4	77·3	41·5	30·6
oxygen	356·8	245·7	159·8	125·3	104·9	92·7	81·8	72·3	36·3	25·1

Oxygen at 25·2⁰.

%	1·467	3·048	3·908	5·058	5·925	7·581	8·323	9·571	10·963	16·575
$\frac{[Cl_2]}{[O_2]}$	0·01488	0·03143	0·04066	0·05327	0·06298	0·08202	0·09078	0·10583	0·12312	0·19868
	pressure in *mms Hg.*									
	401·7	229·3	159·5	137·6	117·2	106·6	99·1	85·0	78·3	51·4
	420·2	221·4	159·5	132·9	128·3	106·6	86·5	82·3	71·7	52·8
	420·2	222·8	158·1	130·1	128·3	105·2	85·1	70·5	71·7	48·6
	419·8	222·8	158·1	125·9	120·0	103·8	85·1	79·5	74·1	48·6
	419·8	220·0	158·1	124·5	118·6	91·3	83·7	78·1	74·1	45·8
Mean values	416·3	223·3	158·7	130·2	122·5	102·7	87·9	80·9	74·0	49·4
oxygen	410·1	216·4	152·4	123·6	115·2	94·9	80·5	73·1	65·8	41·2

Air at 15·1⁰.

air	1·320%	1·669%	2·317%	3·300%	4·097%	4·770%	6·551%	8·354%	11·013%	16·091%
$\frac{[Cl_2]}{[O_3]}$	0·06369	0·08082	0·11295	0·16250	0·20342	0·23852	0·33382	0·43407	0·58934	0·91317
	pressure in *mms Hg.*									
air	336·9	250·2	194·2	146·0	119·7	104·9	80·1	62·2	44·1	38·5
	320·1	254·4	190·0	143·2	121·1	107·7	81·5	63·6	45·5	38·5
	320·1	254·4	194·2	141·8	119·7	104·9	82·9	65·0	49·7	38·5
	318·7	255·8	187·2	143·2	120·3	103·5	81·5	63·8	45·5	38·5
	317·3	250·2	188·6	140·4	119·7	104·9	81·5	65·0	46·9	35·7
Mean values	322·6	253·0	190·8	142·9	120·1	105·2	81·5	63·9	46·3	37·9
oxygen	63·9	48 9	35·6	25·3	20·3	17·1	11·8	8·1	4·6	1·8

Air at 20·1°.

air	1·450%	2·047%	2·919%	3·980%	4·964%	5·773%	7·159%	9·554%	10·718%	15·570%
$\frac{[Cl_2]}{[O_2]}=$	0·07006	0·09951	0·14317	0·19738	0·24872	0·29174	0·36719	0·50300	0·57165	0·87817

pressure in *mms Hg.*

air	422·5	265·8	180·9	135·3	119·1	106·5	85·1	64·2	52·5	44·1
	421·1	267·1	182·5	146·5	120·5	106·5	86·5	65·6	53·9	38·5
	415·5	268·5	182·5	145·1	117·7	106·5	85·1	64·2	55·3	39·9
	409·9	267·1	179·7	143·7	117·7	107·9	85·1	65·6	56·7	38·7
	403·0	264·4	183·9	143·7	116·2	107·9	83·7	65·6	55·3	37·9
Mean values	414·4	266·6	181·9	142·9	118·2	107·1	85·1	65·0	54·7	39·8
oxygen	81·0	50·5	32·9	24·3	18·9	16·3	11·7	7·4	5·6	2·1

Air at 25·2°.

air	1·251%	1·693%	2·329%	2·678%	3·299%	4·329%	5·315%	7·609%	9·147%	16·118%
$\frac{[Cl_2]}{[O_2]}=$	0·06032	0·08200	0·11354	0·13103	0·16245	0·21546	0·26730	0·39217	0·47942	0·91501

pressure in *mms Hg.*

air	832·9	678·9	288·1	234·9	196·0	164·5	134·0	110·3	77·8	47·2
	821·8	589·0	271·4	240·5	198·8	165·9	135·4	108·5	75·0	47·2
	797·5	601·6	271·4	228·0	196·0	164·5	126·6	109·9	75·0	45·8
	803·1	—	—	229·4	191·8	163·1	134·0	104·1	75·0	44·4
	785·0	—	—	221·0	195·0	163·1	134·0	94·6	75·0	45·8
Mean values	808·1	623·2	277·0	230·8	195·5	164·2	132·8	105·5	75·6	46·1
oxygen	159·5	120·3	51·7	42·2	34·6	27·3	20·8	14·1	8·9	2·2

Bromine.

Oxygen at 15·1°.

%	1·328	1·967	2·407	3·708	4·417	5·504	6·727	8·614	10·445	15·418
$\frac{[Br_2]}{[O_2]}$ =	0·01345	0·02006	0·02466	0·03850	0·04621	0·05824	0·07212	0·09425	0·11663	0·18228
pressure in *mms Hg.*										
	276·9	197·7	162·7	118·6	99·1	88·1	76·6	64·0	53·1	37·5
	278·2	197·7	165·5	113·0	99·1	88·1	76·6	64·0	54·5	37·5
	275·5	206·0	166·8	117·2	100·5	88·1	76·6	62·6	54·5	37·5
	271·3	201·9	166·8	117·2	99·1	86·7	75·2	62·6	54·5	37·5
	272·7	200·5	166·8	115·8	100·5	85·3	75·2	61·2	53·1	37·5
Mean values	274·9	200·8	165·7	116·4	99·7	87·3	76·0	62·9	53·9	37·5
oxygen	271·2	196·8	161·7	112·1	95·3	82·5	70·9	57·5	48·2	31·7

Oxygen at 20·0°.

%	1·830	2·295	2·941	3·682	4·332	5·361	6·600	8·899	10·428	13·487
$\frac{[Br_2]}{[O_2]}$ =	0·01864	0·02348	0·03030	0·03822	0·04528	0·05664	0·07066	0·09768	0·11642	0·15589
pressure in *mms Hg.*										
	241·2	206·2	166·9	137·0	118·6	99·8	89·4	68·0	62·8	47·1
	239·8	199·2	164·1	137·0	117·2	99·8	86·6	66·6	62·8	44·3
	239·8	202·0	162·7	134·2	118·6	99·8	88·0	66·6	62·8	45·7
	—	203·4	161·3	134·2	118·6	98·4	85·2	66·6	61·4	44·3
	—	199·2	159·9	132·8	115·8	98·4	86·6	65·2	61·4	44·3
Mean values	240·3	202·0	163·0	135·0	117·8	99·2	87·2	66·6	62·2	45·1
oxygen	235·9	197·3	158·2	130·0	112·7	93·8	81·4	60·6	55·7	39·0

Oxygen at 25·0°.

%	1·518	2·151	2·641	3·416	3·986	4·953	5·782	7·108	11·919	16·576
$\frac{[Br_2]}{[O_2]}$ =	0·01541	0·02198	0·02712	0·03536	0·04151	0·05211	0·06136	0·07651	0·13531	0·19869
					pressure in *mms Hg.*					
	334·1	244·8	201·8	164·4	149·0	120·7	104·2	89·4	64·5	40·9
	332·7	242·0	197·6	159·2	146·2	119·3	104·2	88·0	57·5	39·5
	327·1	239·2	199·0	159·2	147·6	120·7	102·8	86·6	57·5	40·9
	328·5	239·2	196·2	158·8	146·2	120·7	101·4	86·6	57·5	39·5
	322·9	237·8	196·2	157·4	146·2	119·3	98·6	88·0	56·1	39·5
Mean values	329·1	240·6	198·2	159·8	147·0	120·1	102·2	87·7	58·6	40·1
oxygen	324·1	235·4	192·9	154·3	141·1	114·1	96·2	81·4	51·6	33·4

Bromine.

Air at 15·1°.

air	1·104%	1·721%	2·152%	2·725%	3·621%	4·321%	5·551%	7·201%	9·333%	15·321%
$\frac{[Br_2]}{[O_2]}$ =	0·05315	0·08338	0·10473	0·13339	0·17890	0·21505	0·27986	0·36951	0·49017	0·86157
					pressure in *mms Hg.*					
air	275·3	185·5	157·9	133·5	108·4	92·5	73·9	58·9	47·8	35·2
	282·2	189·7	157·9	130·7	107·0	93·9	73·9	58·9	47·8	32·4
	275·3	189·7	157·9	130·7	107·0	92·5	72·4	58·9	47·8	31·0
	276·6	191·1	156·5	127·9	105·6	91·1	71·5	58·3	46·4	31·0
	272·5	186·9	156·0	129·3	105·6	89·7	71·5	57·5	46·4	31·0
Mean values	276·4	188·6	157·2	130·4	106·7	91·9	72·6	58·5	47·2	32·1
oxygen	55·0	36·3	29·6	23·8	18·5	15·3	11·2	8·0	5·5	1·8

Air at 20·0°.

air	1·210%	1·732%	2·482%	3·102%	3·928%	4·601%	5·611%	7·159%	10·525%	16·125%
$\frac{[Br_2]}{[O_2]}$ =	0·05832	0·08393	0·12119	0·15244	0·19469	0·22966	0·28307	0·36719	0·56014	0·91546
pressure in *mms Hg.*										
air	346·9	245·8	183·0	155·6	126·9	114·2	104·9	84·3	58·9	42·2
	335·7	252·8	181·6	154·2	129·7	111·4	103·5	85·7	61·1	42·2
	334·3	248·6	184·4	148·6	129·7	114·2	103·5	83·7	60·3	42·2
	334·3	250·0	183·0	154·2	129·7	112·8	102·1	80·1	60·3	42·2
	331·5	248·6	183·0	151·4	126·9	114·2	102·1	82·9	58·9	43·6
Mean values	336·5	249·2	183·0	152·8	128·6	113·4	103·2	83·3	59·9	42·5
oxygen	66·6	48·0	33·9	27·3	21·9	18·6	15·9	11·5	6·2	2·0

Air at 25·0°.

air	1·170%	1·987%	2·480%	2·917%	3·843%	4·774%	5·609%	6·911%	9·486%	15·190%
$\frac{[Br_2]}{[O_2]}$ =	0·05637	0·09653	0·12109	0·14308	0·19031	0·23873	0·28296	0·35352	0·49905	0·85289
pressure in *mms Hg.*										
air	420·2	271·7	240·8	210·2	168·6	136·5	121·1	101·5	79·5	46·1
	409·1	274·5	235·3	207·4	167·2	136·5	121·1	98·7	76·7	47·5
	418·8	273·1	240·8	210·2	167·2	135·1	121·1	100·1	76·7	47·5
	409·1	278·7	238·0	204·6	167·2	129·5	119·7	98·7	76·7	47·5
	409·1	271·7	232·5	207·4	163·0	130·9	116·9	98·7	74·5	47·5
Mean values	413·3	273·9	237·5	208·0	166·6	133·7	120·0	99·5	76·8	47·2
oxygen	81·9	52·0	43·9	37·6	28·5	21·6	18·4	14·0	8·8	2·7

The first line of the tables gives the concentration of chlorine or bromine in per cent by volume, the second one the proportions $\frac{[Cl_2]}{[O_2]}$ or $\frac{[Br_2]}{[O_2]}$. Further five lines give the total pressures, reduced to $0^0 C$, at which the phosphorus began to glow. The last line but one contains the mean values of these pressures, and the last one the corresponding partial pressures of oxygen obtained by subtracting therefrom the partial pressures of phosphorus vapour, chlorine or bromine, and (with air) also of nitrogen.

As in the case of nitrogen dioxide these results can be expressed analytically by the relation

$$p_x = \frac{k}{a + x}, \tag{1}$$

where p_x is the pressure of oxygen at which phosphorus begins to glow at the concentration $x = \frac{[Cl_2]}{[O_2]}$ or $\frac{[Br_2]}{[O_2]}$, and k and a are constants the values of which may be found in table 2.

Table 2.

		t	k	a	$p_0 = \frac{k}{a}$	$\left\lvert\frac{k}{a^2}\right\rvert$
Chlorine	oxygen	15·1	3·5	0·0076	460	6·06 . 10^4
		20·1	5·5	0·0094	585	6·22
		25·2	8·0	0·0112	714	6·38
	air	15·1	4·5	0·0209	215	1·03
		20·1	5·25	0·0209	251	1·20
		25·2	6·25	0·0219	285	1·30
Bromine	oxygen	15·1	5·5	0·0120	458	3·82
		20·0	6·5	0·0109	596	5·47
		25·0	7·5	0·0104	721	6·93
	air	15·1	3·5	0·0163	215	1·32
		20·0	4·5	0·0179	251	1·40
		25·0	5·5	0·0193	285	1·48

As is seen from Fig. 3, where the full curves correspond to equation (1), this equation is satisfied rather well by the observed values, especially those for medium concentrations x, as had been already found by Tausz and Görlacher[20]) with other gases.

Table 2 contains also the pressures of oxygen, p_o, at which phosphorus begins to glow in pure oxygen and air resp., these pressures being again in good accord with results of other authors, as well as the slopes $\frac{k}{a^2}$ of the curves (equation (1)) for $x = 0$. The value of this quantity is higher for oxygen than for air, and increases with temperature.

The influence of chlorine and bromine is of the same order of magnitude (10^4), whereas that of nitrogen dioxide is greater (10^5).

Compared with other poisons, chlorine and bromine are somewhat stronger poisons than ethylene[21]), [22]) and weaker than propylene,[22]) as is shown in Fig. 4 representing the influence of ethylene, bromine, chlorine, propylene and nitrogen dioxide in oxygen at 20° C.

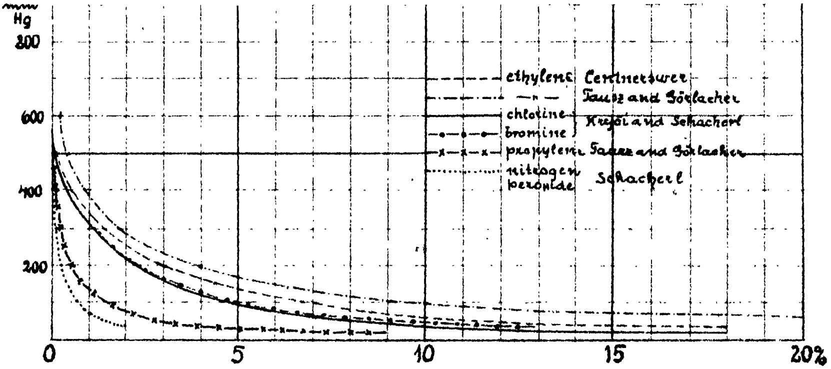


Fig. 4.

As follows from the measurements in air, the influence of *nitrogen* was found the same as that already given by the first of the authors[1]) and by Tausz and Görlacher[20]) (see also the previous preliminary communication *Collection* (1932), *4*, p. 69).

In the previous paper[1]) attention was called to the peculiarity that the partial pressures of nitrogen dioxide at which phosphorus begins to glow are nearly constant at the same temperature, and it was indicated that this may follow from the hyperbolical form of the equation (1). If it is possible to neglect a in comparison with $x = \frac{p_{NO_2}}{p_{O_2}}$, then $p_x = \frac{k}{x} = \frac{k}{\frac{p_{NO_2}}{p_{O_2}}} = \frac{p_{O_2}}{p_{NO_2}} . k$. Because $p_x = p_{O_2}$, it follows that $p_{NO_2} \doteq k$.

As a matter of fact, the values of p_{NO_2} are of the same order of magnitude as the constants k. The same has been observed with chlorine and bromine, as is seen from the table 3, the last column of which gives the mean values of the corresponding partial pressures.

Table 3.

		t	*k*	*p mm*
Nitrogen peroxide	in oxygen	15·1	0·6	0·39
		20·0	0·8	0·59
		25·1	1·0	0·76
	in air	15·1	0·4	0·35
		20·0	0·7	0·54
		25·1	1·0	0·75
Chlorine	in oxygen	15·1	3·5	3·7
		20·1	5·5	4·8
		25·2	8·0	7·3
	in air	15·1	4·5	3·6
		20·1	5·25	4·5
		25·2	6·25	6·0
Bromine	in oxygen	15·1	5·5	4·7
		20·0	6·5	5·4
		25·0	7·5	5·9
	in air	15·1	3·5	2·9
		20·0	4·5	3·9
		25·1	5·5	4·8

The negative catalytic influence of chlorine could be explained according to the theory of Semenoff[23]) similarly to that of nitrogen dioxide, the chlorine breaking off the reaction chains by forming chlorine monoxide with the atomic oxygen. In this connection it is significant that Comanducci[24]) found that this gas is formed instead of ozone by a silent electric discharge in a mixture of chlorine and oxygen, which is the more interesting, as in the autoxidation of phosphorus ozone is normally formed.

We should like to emphasize that we worked with dry gases. As preliminary experiments showed, the presence of vater vapour seems to have a great influence in so far that it raises the upper pressure limit of the glow of phosphorus in the presence of chlorine. This could be explained by the known reactions

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$
$$HClO = HCl + O.$$

Summary.

1. Using a **Bodenstein** quartz manometer the influence of chlorine and bromine on the upper pressure limit of autoxidation of phosphorus in oxygen and air was investigated at 15·1°, 20·1°, 25·2° and 15·1°, 20·0°, 25·0° resp.

2. The same relation holds between the maximum pressure of the glow of phosphorus p_x and the concentration of the halogen $x = \frac{p_{Hal}}{p_{O_2}}$, as previously found with nitrogen dioxide, namely $p_x = \frac{k}{a+x}$, k and a being constants.

3. The poisoning effect is similar for chlorine and bromine and is stronger in oxygen than in air.

4. Both gases are somewhat stronger poisons than ethylene and weaker than propylene. Nitrogen dioxide is about ten times as efficient as either.

The authors wish to express their thanks to Professors B. **Kužma** and A. **Šimek** for advice and criticism during this investigation.

Brno, December 1931.

Institute of Inorganic Chemistry,
Faculty of Science, Masaryk University.

Literature:

1) F. Schacherl: *Collection* (1930), *2*, 665; *Pub. Fac. Sci. Masaryk Univ., Brno*, (1932), *132*.

2) Th. Graham: *New Quart. J. Sci.* (1829), *6*, 83; *Schweigg. J. Chem. u. Phys.* (1829), *57*, 230; *Pogg. Ann. Physik* (1829), *17*, *375*.

3) Vogel: *J. pr. Chem.* (1840), *19*, 394.

4) E. Meyer and E. Müller: *Verh. D. phys. Ges.* (1904), *2*, 322.

5) E. J. Bowen and A. C. Cavell: *J. Chem. Soc.* (1929), 1920.

6) W. A. Shenstone: *J. Chem. Soc.* (1897), *71*, 471.

7) J. W. Mellor and E. J. Rusell: *J. Chem. Soc.* (1902), *81*, 1272.

8) H. B. Dixon and E. J. Edgar: *Phil. Trans.* (1906), *205A*, 169.

9) T. W. Richards and A. Staehler: *Berichte* (1906), *39*, 3611.

10) T. W. Richards and R. C. Welis: *Z. anorg. Chem.* (1905), *47*, 56; *J. Am. Chem. Soc.* (1905), *27*, 459.

11) E. Zintl and Meuwsen: *Z. anorg. Chem.* (1924), *136*, 226.

12) J. D. van der Plaats: *Rec. trav. chim.* (1886), *5*, 34.

13) T. W. Richards and B. S. Merigold: *Z. anorg. Chem.* (1902), *31*, 234.

14) J. Stas: *Mém. Acad. R. de Belgique II*, (1882), *43*, 1. *Oevres Complètes* I, 787, 839.

15) G. P. Baxter, Ch. J. Moore and A. C. Boylston: *J. Am. Chem. Soc.* (1912), *34*, 259; *Z. anorg. Chem.* (1912), *74*, 365.

16) J. Křepelka: *Rozpravy Čes. Akad.* (1919), II. tř., *28*, No. 25; *J. Amer. Chem. Soc.* (1920); *42*, 925.

17) B. Brauner and J. Křepelka: *Rozpravy Čes. Akad.* (1919), II. tř., *28*, No. 2; *J. Amer. Chem. Soc.* (1920), *42*, 917.

18) T. W. Richards and E. Mueller: *Z. anorg. Chem.* (1907), *53*, 423.
E. H. Archibald: *Z. anorg. Chem.* (1910), *66*, 169.

19) O. Hönigschmid, Safder Ben Chan, L. Birkenbach: *Z anorg. Chem.* (1927), *163*, 323.

20) J. Tausz and H. Görlacher: *Z. anorg. Chem.* (1930), *190*, 95.

21) M. Czentnerszwer: *Z. physikal. Chem.* (1898), *26*, 1.

22) J. Tausz and Görlacher: *Z. anal. Chem.* (1931), *83*, 81.

23) N. Semenoff: *Z. Physik* (1927), *46*, 109; *ibid.* (1928), *48*, 571; *Chem. Review* (1929), *6*, 347; *Z. physikal. Chem. B*, (1929), *2*, 161.
N. Semenoff and C. Rjabinin: *Z. physikal. Chem. B*, (1928), *1*, 192.

24) E. Comanducci: *Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli 1909*, (3), *15*, 16; *Gazzetta* (1910), *40*. I, 601.

THE ACTIVITY COEFFICIENTS OF SILVER ION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME STRONG ELECTROLYTES.

PART I

by J. B. CHLOUPEK and VL. Z. DANEŠ.

One of the most difficult problems of the modern theory of strong electrolytes is the exact determination of individual activity coefficients of single ions. The free energy measurements by means of appropriate cells form the only direct experimental way to it. A grave difficulty presents itself there: no means are available at present to eliminate with certainty or to ascertain the exact value of the contact potentials between the solutions forming the parts of the cell. On the other hand, the use of cells without liquid junctions is very limited, their essential part being amalgams. There is also no satisfactory theoretical treatment of the question of liquid junction potentials, and one cannot even predict their sign in general cases, let alone compute exactly their values.[1]) The usual means of "eliminating" these potentials by the use of certain concentrated solutions as salt bridges, although very indiscriminately used in routine work, are often quite fallacious in their effect. Every serious effort to elucidate the problem of single ion activities needs, therefore, a preliminary careful study of the liquid junction potentials appearing in the particular system concerned. The character of the research in question will be, of course, chiefly experimental. The lack of well-founded data is too great here to permit of a direct theoretical attack on the problem. Its history itself is quite convincing: there are already several papers bearing on the subject,[2]) but the authors make necessarily such suppositions as have been justly impeached by leading workers in the field of thermodynamics.[3]) Even recourse to the indirect methods applied by G. N. Lewis and M. Randall[4]) does not help much, since we cannot avoid the use of theoretical suppositions which cannot be even approximately realised in experimental practice and there is an obvious accumulation of the errors involved in the data serving as basis for the calculations.

In this laboratory we have made a detailed study of the problem in question. This paper, however, deals only with some results bearing on the activity coefficient of the silver ion. In work of this sort it is important to choose electrodes as well defined as possible. Our choice fell on silver as electrode material and silver sulphate as electrolyte, either alone or with some other salts in common solution.

We think it advisable to state here some thermodynamical definitions involved.

The activity of the dissolved substance is defined by the relation:

$$\Delta F = \bar{F}_2 - \bar{F}_2^0 = RT \,.\, ln\, a_2 \tag{1}$$

All quantities of this equation are meant for the dissolved substance. $\bar{F}_2$ and $\bar{F}_2^0$ are its partial molal free energies: $\bar{F}_2$ for the state studied and $\bar{F}_2^0$ for a standard state defined by $a = 1$. ΔF is, therefore, the difference of the free energy of dilution for both states of the solution. It should be borne in mind that there are always considered *relative* activities as in the previous paper5) in accordance with G. N. Lewis.6)

The activity coefficient of a salt is expressed as follows:

$$\gamma \pm = \frac{a \pm}{m \pm} \tag{2}$$

$$a \pm = (a_2)^{\frac{1}{\nu}} = \left(a_+^{\nu+} \,.\, a_-^{\nu-}\right)^{1/\nu} \tag{3}$$

$$m \pm = \left(m_+^{\nu+} \,.\, m_-^{\nu-}\right)^{1/\nu} \tag{4}$$

where $a \pm$ signifies the mean activity of the salt, $m \pm$ is mean molality of the ions, m_+ the stoichiometric concentration of the cation, m_- the same for the anion. The activity coefficient for an ion is, therefore:

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{m_+}, \qquad \gamma_- = \frac{a_-}{m_-} \tag{5}$$

The relation between the free energy of the reaction taking place in the cell and the electrical work is expressed by the equation:

$$\Delta F = - N \,.\, F \,.\, E = \Delta H - T \Delta S \tag{6}$$

where E is the electromotive force of the cell considered and NF is the number of faradays.

For a reaction of the type: $Me = Me^{\cdot} + E^-$ the free energy change is

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \,.\, ln\, a_{Me} \tag{7}$$

where a_{Me} is the activity of $Me^{\cdot}$, and ΔF^0 stands for the free energy of the reaction in the case of the standard state of $Me^{\cdot}$ in the solution

(i. e. $a = 1$). In this manner is simultaneously defined a certain electromotive force E^0 (corresponding to the reaction) in which $\Delta F = \Delta F^0$ (i. e. $a = 1$). This quantity is designated by G. N. Lewis and M. Randall as the standard potential in the case of a single electrode. For the zero point on the potential scale that of hydrogen was chosen, with one atm. partial pressure in relation to an aqueous solution where the hydrogen ion activity equals unity, this zero being valid for *all* temperatures. The sign of the standard potential is fixed, therefore, by the value of ΔF_{Me}^0 relative to ΔF_H^0. ΔF_H^0 being also zero according to the definition just put forward. It is obvious that for a *negative* value $- \Delta F^0$ we obtain a *positive* value of E^0 and vice versa. E. g.: The sign of the standard potential Na (s), $Na^{\cdot}$ is positive, ΔF_{Na}^0 being here negative. For the potential of an electrode follows from (6) and (7):

$$E = E_0 - \frac{RT}{NF} \cdot \ln a_{Me} \cdot \tag{8}$$

In accordance with this definition one can determine the sign of an electromotive force as follows: — this sign stands for the tendency of the *negative* current to flow from right to left through the cell (bearing in mind the usual manner of writing down the cell); the same is valid for a single electrode, the standard potential of hydrogen being the basis.

The preparation of pure materials.

The mode of obtaining pure silver sulphate for the electrodes was described in detail in the previous paper (l. c. 5).

The purification of mercury. Pure commercial mercury was subjected to a thorough chemical cleaning in the usual manner, and then was thrice distilled in a modified Hullet still, with standardized ground joints. A slow stream of air, filtered, and charged with nitrous fumes, was led through the apparatus. Every distillation was followed by a rinsing with water, and a filtration by suction through a disc of wash-leather, fixed in a Gooch crucible. This mode of operating has obvious advantages (the bit of leather is small [3 sq. *cm*] and easily exchanged, works rapidly and no compressed air is needed).

The preparation of calomel.[7]) This salt was precipitated from c. p. mercurous nitrate, observing the precautions indicated in the recent papers on this subject.

The silver oxide. A specially purified sample of nitrate of silver was transformed by metathesis into carbonate, its oxide content being here, of course, no inconvenience. The product was freed from all non-volatile impurities, and then transformed into the oxide by heating to 200° C. All the other salts were purest commercial products, and recrystallised twice, at least.

The measuring apparatus and devices.

The measurements were made by the compensation method, according to Fig. 1. A galvanometer of the sensitivity of 5.10^{-10} amp. served as zero instrument. The storage cell used as a source of current was constantly kept in the thermostat, and connected with the potentiometer of 2000 ohms resistance. In this manner the current was maintained exceedingly steady.

The potentiometer was formed by two resistance boxes (Weston Co.) and a helicoïdal bridge with 30 turns of wire, (approx. resistance 12 ohms), in series with the boxes. The resistances were calibrated by means of standard resistance coils verified by the P. T. R. The calibration curve of the bridge was practically a straight line. The apparatus read to 2.10^{-6} V, the actual relative precision of reading being, of course, lower, approx. 1.10^{-5} V. In making the measurements, all currents in the proximity were switched off, while the leads were carefully isolated from metallic objects. The thermostat and its regulator have been already described in the previous paper (l. c. [5]). In the thermostat were kept four standard cadmium cells, prepared according to the prescriptions of the Bureau of Standards,[8]) the mercury and the cadmium being partly from Merck partly from Kahlbaum, the mercury also specially purified as described above. The cadmium sulphate (Merck pro anal.) was twice recrystallised from conductivity water. After the filling the cells were evacuated and sealed off. They were of the normal type, with solid hydrated phase of cadmium sulphate in excess. Their electromotive force was concordant to 0.00005 V. The mean value was taken according to the equation of Bureau of Standards; it is $E_{25} = 1.01807$ V.

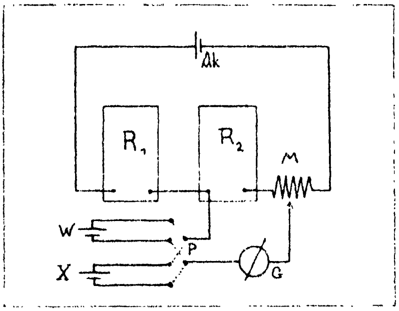


Fig. 1.
Wiring scheme of the potentiometer arrangement.

The solutions of the salts investigated were prepared according to G. N. Lewis and M. Randall to the weight molarity (designated *molality*, *M.*) i. e. *M* mols of the salt in 1000 *gs* or 55.51 mols of water. In the very dilute solutions there is practically coincidence with the *volume* molarity (designated *m*), the former having the advantages of greater precision and ease of working, and independence from temperature and calibration errors.

After many preliminary essays, the triple electrode form was found convenient. It was so designed as to facilitate the vacuum filling and the connection of the electrodes to a cell. In Figs. 2 and 3 only the middle part of the electrodes is represented. The filling tube entered at the base of this part. The electrode vessel was furnished with its parts, made air tight and the filling tube inserted in a fractionating flask connected to a water pump. When the solution began to boil (at 16 *mm Hg* approx.), the pump was disconnected and the vessel was filled completely by the atmospheric pressure acting on the solution in the flask. In this manner the well-known deleterious influence of the atmospheric oxygen on the reproducibility of potential (especially in the more dilute solutions) was eliminated. The inlet tube was then well stoppered, and rendered air tight by means of a coating of paraffin wax. The electrode vessels carried on their upper part a device with stopcock to facilitate the connection. These stop

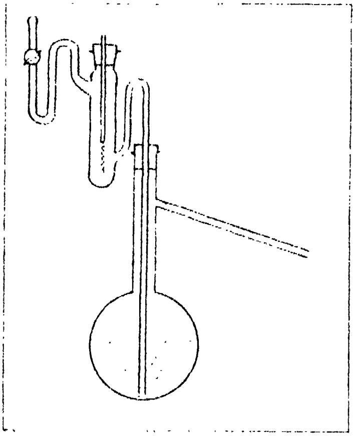


Fig. 2.
The filling of the electrode.

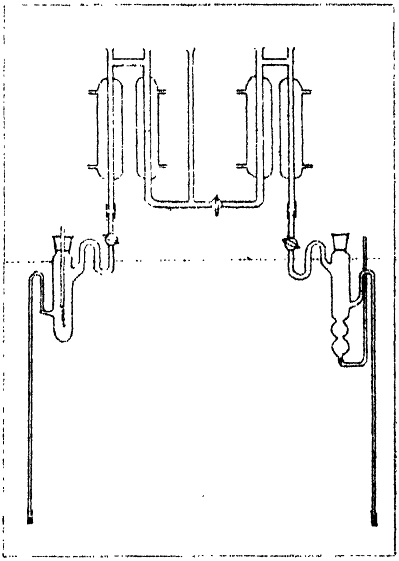


Fig. 3.
The connection of the electrodes.

cocks were opened during the measurements. The final form of the connecting device acting as the "salt bridge" in the ordinary work was the result of many experiments with connecting apparatus of partly our own design, partly of the forms already described in the literature.

Our chief aim in its devising was that the contact of the solutions should be made in accordance with theory, and that the manipulation should be easy enough for series measurements. It is well known that the systems at present used for precision work are rather unwieldy, all the glass parts being fused together. Our simplification consists in separating the connecting device without sacrifice of the precision. The use of the ordinary "salt bridge" arrangements, with or without porous material, is a source of too many errors to be admissible in any precise work.9) Our design is of the type where the contacts are made *directly*, without flowing, by menisci in tubes (7 *mm* diam.) The solutions are superposed according to their respective densities. The connections being above the surface of the thermostatic liquid, they were maintained at the constant temperature by means of their water-jackets, and a circulating pump immersed in the thermostat. The entire arrangement is represented in Fig. 3.

The silver electrodes were made with platinum wire 0·5 *mm* diam., length 80 *mm*, fashioned into close-wound spirals of 3 *mm* diam. These were fused through glass and heavily silver-plated in the cyanide bath. Then followed boiling in distilled water, filling with silver oxide paste, and heating to decompose this into a coat of very fine welladhering silver.10) Electrodes of compact metallic silver, either alone, or deposited by electrolysis on platinum wires, gave quite unsatisfactory results, many millivolts (30—40) higher, as was found also by other investigators.

The other half of the cell was formed by a calomel electrode, with decinormal potassium chloride. The normal calomel electrode was also prepared to serve as a check on our arrangement. Both electrodes were filled in vacuo.11) It must be borne in mind that the values given in the literature for this combination are rather discordant, owing to the uncertainty in the estimation of the liquid potential involved (between normal and decinormal potassium chloride). We have taken into consideration the value furnished by G. N. Lewis,12) who involves directly this potential into his result: $E_{25^\circ} = -0{\cdot}0529$ *V*. We found —0·05295 *V*, as the mean of three measurements.

The potential of the decinormal calomel electrode is, according to the same author, —0·3351 *V* (for this temperature and the zero hydrogen electrode). (G. N. Lewis and M. Randall, l. c.; see also M. Randall and L. E. Young, *J. Am. Chem. Soc. 51*, 3090, 1929.)

As a further test of our measuring device we give here the values obtained with the cell:

$$Ag,\ AgNO_3\ 0{\cdot}1\ M,\ KNO_3\ 0{\cdot}1\ M,\ KCl\ 0{\cdot}1\ n\ HgCl,\ Hg$$

for which G. N. Lewis[13]) and Noyes with Brann[14]) found:

$$E_{25^0} = -0{\cdot}3992\ V.$$

Our value is: $E_{25} = -0{\cdot}3993\ V$ (mean of four entirely concordant values).

This proves also that our realisation of liquid junctions is quite equivalent to the more elaborate and cumbrous method of the flowing junctions, used extensively in the American literature of late.

The results of our measurements.

Our own determinations were divided as follows:

1. Measurements of the potential Ag (s), $Ag^{\cdot}$ (25° C) in aqueous silver sulphate solutions.
2. Of the same potential in saturated solutions of this salt in the solutions of the following electrolytes: potassium sulphate and potassium nitrate.

It is not possible to measure directly the solutions containing silver ion against the calomel electrode, the precipitate formed at the surface of contact makes the junction potential quite unstable and irreproducible. It is necessary, therefore, to interpose a solution not reacting with the $Ag^{\cdot}$. After a series of experiments whose results will be communicated later, we chose the following intermediate solutions:

saturated sol. of potassium nitrate
sodium nitrate
ammonium nitrate
potassium sulphate

and solutions containing in the *unit volume* both the potassium and sodium nitrates in the following molar proportions: — 3 (KNO_3): 0·5 ($NaNO_3$), 3 : 1, 3 : 1·5, 1·7 : 0·3 (mols in one litre). Later we investigated also other solutions, e. g. conc. solutions of sodium sulphate, and also copper sulphate.

A. The cells with silver sulphate solution alone.

The cells measured were of the type:

Ag, Ag_2SO_4 xM, liqu. junct., KCl (0·1 n) $HgCl$, Hg, the value of x being varied between the complete saturation value (0·026888 M) and the lowest limit 0·0002 M. The results are in the following tables.

Table 1.

Results for sat. solution of Ag_2SO_4 with junction solutions:

sat.	KNO_3,	mean	from	10	measurements	. . .	— 0·38278 V
»	$NaNO_3$	»	»	3	»	. . .	— 0·37923 V
»	NH_4NO_3	»	»	3	»	. . .	— 0·38327 V
»	K_2SO_4	»	»	3	»	. . .	— 0·38696 V
Mixtures:	3:0·5	»	»	3	»	. . .	— 0·38243 V
	3:1	»	»	10	»	. . .	— 0·38213 V
	3:1·5	»	»	3	»	. . .	— 0·38169 V
	1·7:0·3	»	»	3	»	. . .	— 0·38206 V

The precision of measurement . 0·00001 V (i. e. the least surely measurable difference of electromotive force. By this it is not meant the *reproducible* precision).

Table 2.

Results for 0·02 M Ag_2SO_4 with junction solutions:

sat.	KNO_3,	mean	from	12	measurements	. . .	— 0·37596 V
»	$NaNO_3$	»	»	3	»	. . .	— 0·37087 V
»	NH_4NO_3	»	»	3	»	. . .	— 0·37717 V
»	K_2SO_4	»	»	3	»	. . .	— 0·38218 V
Mixtures:	3:0·5	»	»	3	»	. . .	— 0·37535 V
	3:1	»		10	»	. . .	— 0·37508 V
	3:1·5	»	»	3	»	. . .	— 0·37484 V
	1·7:0·3	»	»	3	»	. . .	— 0·37524 V

The precision of measurement . . . 0·00001 V.

Table 3.

Results for 0·01 M Ag_2SO_2 with junction solutions:

sat.	KNO_3,	mean	from	20	measurements	. . .	— 0·36045 V
»	$NaNO_3$	»	»	3	»	. . .	— 0·35251 V
»	NH_4NO_3	»	»	3	»	. . .	— 0·36105 V
»	K_2SO_4	»	»	3	»	. . .	— 0·36931 V
Mixtures:	3:0·5	»	»	3	»	. . .	— 0·35953 V
	3:1	»	»	20	»	. . .	— 0·35877 V
	3:1·5	»	»	3	»	. . .	— 0·35799 V
	1·7:0·3	»	»	3	»	. . .	— 0·35956 V

The precision of measurement . . . 0·00002 V.

Table 4.

Results for 0·005 M Ag_2SO_4 with junction solutions:

sat. KNO_3,	mean	from	25	measurements	— 0·34482 V
» $NaNO_3$	»	»	3	»	— 0·33499 V
» NH_4NO_3	»	»	3	»	— 0·34537 V
» K_2SO_4	»	»	3	»	— 0·35940 V
Mixtures: 3:0·5	»	»	3	»	— 0·34344 V
3:1	»	»	13	»	— 0·34257 V
3:1·5	»	»	4	»	— 0·34168 V
1·7:0·3	»	»	3	»	— 0·34339 V

The precision of measurement . . . 0·00002 V.

Table 5.

Results for 0·0025 M Ag_2SO_4 with junction solutions:

sat. KNO_3,	mean	from	10	measurements	— 0·32859 V
Mixtures: 3:0·5	»	»	3	»	— 0·32667 V
3:1	»	»	8	»	— 0·32557 V
3:1·5	»	»	3	»	— 0·32481 V
1·7:0·3	»	»	3	»	— 0·32645 V

The precision of measurement . . . 0·00004 V.

Table 6.

Results for 0·001 M Ag_2SO_4 with junction solutions:

sat. KNO_3,	mean	from	20	measurements	— 0·30621 V
» $NaNO_3$	»	»	3	»	— 0·28720 V
» NH_4NO_3	»	»	4	»	— 0·30632 V
» K_2SO_4	»	»	3	»	— 0·32638 V
Mixtures: 3:0·5	»	»	3	»	— 0·30425 V
3:1	»	»	10	»	— 0·30285 V
3:1·5	»	»	3	»	— 0·30128 V
1·7:0·3	»	»	3	»	— 0·30397 V

The precision of measurement . . . 0·00005 V.

Table 7.

Results for 0·0005 *M* Ag_2SO_4 with junction solutions:

sat. KNO_3,	mean	from	14	measurements	. . . —0·29009 *V*
» NH_4NO_3	»	»	3	»	. . . —0·29042 *V*
» K_2SO_4	»	»	3	»	. . . —0·31519 *V*
Mixtures: 3:0·5	»	»	3	»	. . . —0·28723 *V*
3:1	»	»	9	»	. . . —0·28586 *V*
3:0·5	»	»	3	»	. . . —0·28439 *V*
1·7:0·3	»	»	3	»	. . . —0·28751 *V*

The precision of measurement . . . 0·00005 *V*.

Table 8.

Results for 0·0002 *M* Ag_2SO_4 with junction solutions:

sat. KNO_3,	mean	from	8	measurements	. . . —0·2674 *V*
» $NaNO_3$	»	»	3	»	. . . —0·2442 *V*
» NH_4NO_3	»	»	3	»	. . . —0·2683 *V*
» K_2SO_4	»	»	3	»	. . . —0·2990 *V*
Mixtures: 3 : 1	»	»	6	»	. . . —0·2631 *V*
1·7 : 0·3	»	»	3	»	. . . —0·2648 *V*

The precision of measurement . . . 0·0001 *V*.

Discussion of results.

Only a few authors have reported the values of the potential *Ag* (*s*), *Ag*˙ in silver sulphate solutions.[15]) Closer examination shows that only the results of A. Brester are worth consideration here, those of other investigators either admitting of no direct comparison or being made with apparatus and by methods too obsolete to comply with modern exigences. The data of Brester will be discussed later. It has been already mentioned that the greatest difficulty lies in determinating which of all the intermediate solutions investigated gives the most correct value. We did not calculate beforehand these quantities, nor extrapolate the series obtained with the varied concentrations of one and the same intermediate solution, as the previous many measurements showed us clearly that both these methods are too inaccurate.

The saturated potassium nitrate gives obviously too high results, the reverse being true for the sodium salt. It is easy to conceive the idea that by judiciously adjusting a solution of both electrolytes one might obtain good values. Closer investigation showed that here the law of mixtures is approximately enough valid, as regards the liquid junction potentials of a mixture of salts. We did measure, therefore, all the silver electrodes (with their contents varied as mentioned above) with the mixtures of both nitrates in the molar relations aforesaid. In our case there are two liquid junction potentials in algebraic summation, formed at the two surfaces of contact with the solutions contained in both electrodes. Their temperature coefficients furnished an excellent criterion of their sign. This method will be discussed and illustrated in detail in a subsequent paper.

The potassium sulphate behaved differently from all other solutions. Although the mobilities of its ions are near enough ($\lambda_K = 64{\cdot}6$, $\lambda_{SO_4} = 68$), it gave rise to considerable contact potential differences (attaining as much as 50 millivolts). The saturated solution of potassium nitrate gave relatively correct results, in accordance with the low value of its temperature coefficients; the ammonium nitrate gave rise to rather high results, the reverse being true for sodium nitrate. In our case, the results obtained with saturated solutions of potassium or ammonium nitrate were obviously nearest to the correct value, the potassium salt furnishing the better values. Nevertheless, the numbers obtained are still too high, as one can see from the activity coefficients calculated on this basis being greater than unity, which is improbable in the concentrations in question. The correct values of the potential differences must, therefore, lie between those for potassium and sodium nitrate, and much nearer to the former. We prepared therefore nearly saturated solutions of potassium nitrate (3 *m*, the saturated 25° C being 3·5 *m*) with 0·5, 1·0, 1·5 *m* $NaNO_3$ (in 1 litre).

The best results being obtained with the 3 : 1 solution, we took these as the basis for the calculation of both normal potential and the activity coefficient.

The potential differences obtained with the other intermediate solutions (related to these obtained with the combination just mentioned (3 : 1) are plotted (diag. 4) against the log of the ionic strength (see l. c. 5) of the solution contained in the silver electrode. According to the scheme:

$$Ag,\ Ag_2SO_4\ xM\underset{a}{,}\ \begin{matrix}\text{solution}\\ \text{junction}\end{matrix}\underset{b}{,}\ KCl\ 0{\cdot}1\ m,\ HgCl,\ Hg,$$

we have *two* liquid contact potentials in the cell, *a* and *b*, contained in the final electromotive force as an algebraic sum. In this series of measurements we have only the solution of the silver electrode as variable, and therefore also the potential designated "*a*". If we take the values obtained with the junction solution 3 *m* KNO_3 : 1 *m*

$NaNO_3$ to be correct, then the changes of the potential "*a*" are indicated by the course of the differences of the electromotive forces found with this "fundamental" junction solution, and those obtained by using junction solutions of other kinds. The relation of these differences, as a function of the concentration, is *linear logarithmic*, as shown on the diag. Fig. 4, and the corresponding straight lines have a common point of intersection, a remarkable circumstance, the type of these solutions varying widely. In other words, it is as if, in this case, the properties governing the magnitude of the liquid junction potentials were identical for *both* the marginal solutions (here sol. of Ag_2SO_4 and KCl). At this intersection point "*a*" must necessarily equal — "*b*" the sum being zero. If such a cell were realisable, the junction potential would be eliminated *completely*. It is not possible to construct such a cell; the necessary silver sulphate concentration would surpass its solubility. But one can realise such a solution by changing the solving power of water. This can be done by adding another salt, e. g. K_2SO_4. Diag. Fig. 5 shows that this intersection point really appears, notwithstanding the complicated nature of the solution. It shows also that the junction solution previously indicated does indeed give the best values.

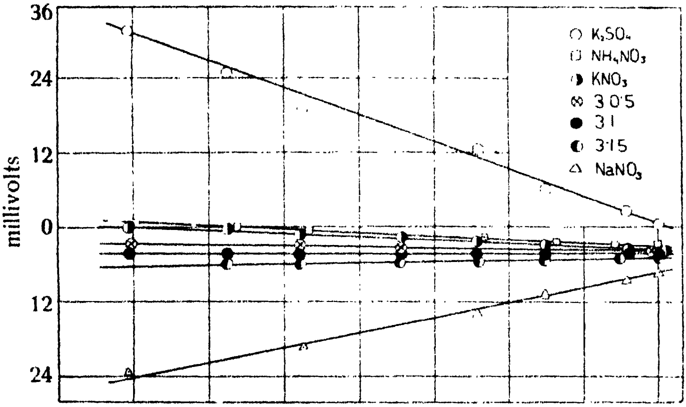


Fig. 4.

Potentials obtained with different junction solutions in solutions of Ag_2SO_4.

The results obtained in this way served for the extrapolation necessary for the evaluation of the standard silver potential. E^0 is calculated from the expression: $E = E^0 - 0{\cdot}05915 \log. a_+$, where $a_+ = m_+ \gamma_+$. We have, therefore, an equation with two unknowns, but one of them, γ_+, equals unity at infinite dilution. We plot the numbers obtained by putting the measured electromotive forces and the stoichiometric $Ag^{\cdot}$ concentrations in the equation for the standard potential, as ordinates against $\sqrt{\mu}$. We obtain a series of curves whose intersection point with the ordinate axis gives directly the standard potential value (diag. Fig. 6.).

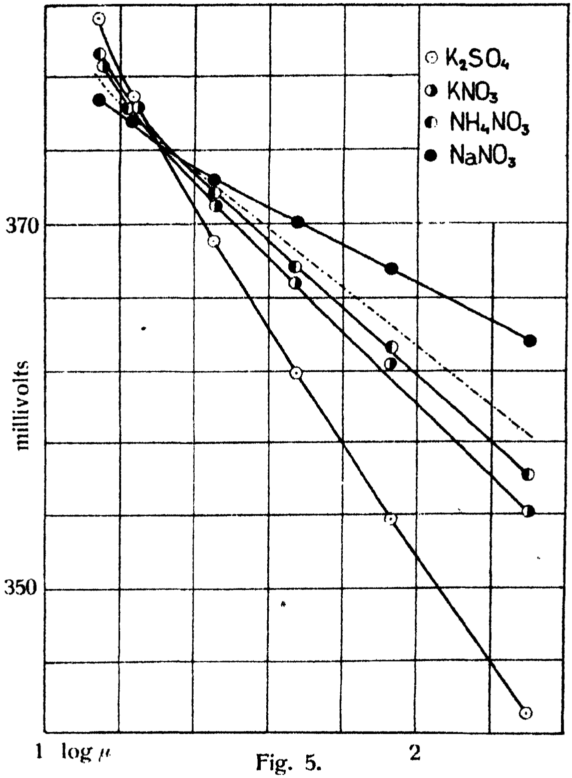


Fig. 5.

Potentials obtained with different junction solutions in solutions of Ag_2SO_4 in K_2SO_4.

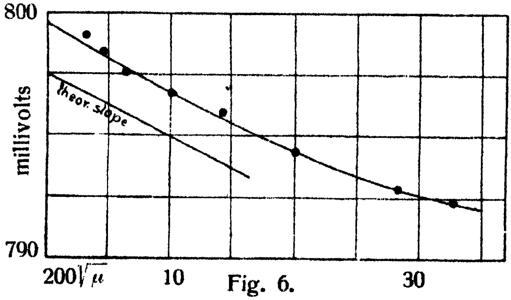


Fig. 6.

The extrapolation for standard potential.

Table 9.

The extrapolation for standard potential.

$M\ Ag_2SO_4$	$200\sqrt{\mu}$	E^0 for $\gamma = 1$	found	read from the curve.
0·026888	32·8	— 0·79232	— 0·38213	—
0·02	28·3	— 0·79287	— 0·37508	—
0·01	20·0	— 0·79439	— 0·35880	—
0·005	14·1	— 0·79597	— 0·34257	— 0·79575
0·0025	10·0	— 0·79677	— 0·32557	— 0·79680
0·001	6·3	— 0·79759	— 0·30285	— 0·79782
0·0005	4·5	— 0·79841	— 0·28586	— 0·79835
0·0002	2·8	— 0·79908	— 0·2631	— 0·79882

By this extrapolation we found for the standard silver potential: $Ag\,(s)$, $Ag^{\cdot}$: $E^0_{25} = -0{\cdot}7996\ V$. G. N. Lewis[13]) on one hand, and A. A. Noyes and Brann[14]) give $E^0_{25} = -0{\cdot}7995\ V$. The results agree well.

From the known value of the standard potential one can readily calculate the activity coefficient of the $Ag^{\cdot}$ ion. The results obtained in this way were compared with those resulting from the Debye-Hückel equation in the following form:

$$\log \gamma = -h\, \frac{z^2 \sqrt{\mu}}{1 + q\,.\,a\sqrt{\mu}}$$

For great dilutions one can neglect the denominator of the fraction (its value approximating unity) and apply the simplified form. In the following table are the results both experimental, taken from the curve, and calculated from the Debye-Hückel equations.

Table 10.

$M\ Ag_2SO_4$	γ found	γ from the curve	γ Lewis and Randall	D. H. equ. simple	D. H. equ. develop.
0·026888	0·753	—	0·778	0·721	0·748
0·02	0·770	—	0·792	0·754	0·768
0·01	0·817	—	0·823	0·819	0·827
0·005	0·868	0·857	0·872	0·868	—
0·0025	0·896	0·900	0·910	0·905	—
0·001	0·924	0·938	0·940	0·939	—
0·0005	0·955	0·951	0·962	0·956	—
0·0002	0·984	0·970	0·975	0·972	—

The column of the activity coefficients read directly from the curve was put in because it represents the smoothed out potential values, free from irregular errors inhering in the measurements. The activity coefficients calculated by G. N. Lewis and M. Randall[16]) (on the basis of the rule of the independent ion activity coefficients) are a little higher owing to their being derived from silver nitrate, whose activity coefficient (as that of an electrolyte of the type 1 : 1) is *higher.*

We must mention here the results obtained by Brester, who gives some few data for the potential $Ag\,(s),\ Ag^{\cdot}$ in silver sulphate solutions. His numbers are corrected by him for the liquid junction potentials calculated by the Henderson formula. His results are tabulated with ours for the common concentrations.

Table 11.

c (norm. conc.)	Brester	junct. pot. calcul.	our results	junct. pot. found
$2 \cdot 10^{-2}$	— 0·3579 V	+ 0·2 mV	— 0·35956 V	+ 0·76 mV
$6 \cdot 10^{-3}$	— 0·3298	+ 0·1	—	+ 0·88
$2 \cdot 10^{-3}$	— 0·3031	0·0	— 0·30397	+ 1·27

In the first column are the concentrations of silver sulphate in gram-equivs./L; in the second Brester's results obtained with his junction solution (1 . 7 $m\,KNO_3$ to 0·3 $m\,NaNO_3$), in the third his values calculated by the Henderson formula, in the fourth our results with the same solution, and in the last the contact potentials found by us. One sees that the calculated values of the junction potentials *fall* with increasing dilution in direct opposition to the experimental results. It must be mentioned that Henderson himself distinctly states that his expression is valid only for very dilute solutions. Brester's concentrations are quite outside its range, and it is not admissible to use it for this purpose. Brester advocates also the use of porous material (alundum) in realising the liquid junction, together with agar-agar, which is a further source of errors, as has been proved by several authors.[17])

To be continued.

SUR L'EMPLOI DU LITHIUM POUR LA SYNTHÈSE DES HOMOLOGUES DU NAPHTALÈNE

par V. VESELÝ et F. ŠTURSA.

(Exécuté avec l'aide de la Masarykova Akademie Práce.)

Dans nos études antérieures,1) nous avons préparé les naphtalènes di- et triméthylés en dédoublant les bromures des naphtylmagnésiens par le sulfate diméthylique; méthode de préparation due à A. Werner et F. Zilkens,2) ainsi qu'à J. Houben.3) La réaction se passe, il est vrai, dans le sens de l'équation I, mais elle est accompagnée de réactions secondaires, surtout de la formation des diaryles, illustrée par la formule II.

$$\text{I.}\quad C_6H_5Br + Mg = C_6H_5MgBr$$

$$C_6H_5MgBr + (CH_3)_2SO_4 = C_6H_5—CH_3 + CH_3SO_4MgBr.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5Br + Mg + BrC_6H_5 = C_6H_5—C_6H_5 + MgBr_2.$$

La pratique de ces réactions, effectuées sur divers bromures de naphtyles nous a montré que l'on ne réussit à introduire par cette voie les groupes méthyles que dans la position α du noyau naphtalénique. Si l'halogène occupe la position β, la réaction II l'emporte sur I, de sorte qu'il ne se forme que des traces du composé naphtyl-bromomagnésien susceptible de fournir avec le sulfate diméthylique l'hydrocarbure méthylé.

Il nous semblait probable que les résultats de ces réactions sont d'autre part en rapport intime avec la nature de l'élément halogène, mais en raison de la faible aptitude réactionnelle du magnésium vis-à-vis de chlorures d'aryles, nous n'avons pu effectuer les essais respectifs. Cette difficulté nous a fait songer à remplacer le magnésium par le lithium. En effet, nous connaissons les composés du type phényl-lithium C_6H_5Li grâce aux recherches de K. Ziegler et de H. Colonius.4) Ces combinaisons se forment par action à froid du lithium métallique sur les solutions éthérées d'halogénures des hydrocarbures aromatiques, donc exactement comme les composés arylhalogéno-magnésiens d'après Grignard. On pouvait s'attendre à ce que l'aryl-lithium réagisse sur le sulfate diméthylique de la même façon que le réactif de Grignard, c'est-à-dire, avec formation de dérivés méthylés d'hydrocarbures aromatiques, par exemple:

III. $$C_{10}H_7Br + 2\,Li = LiBr + C_{10}H_7Li.$$

IV. $$C_{10}H_7Li + (CH_3)_2SO_4 = C_{10}H_7CH_3 + CH_3SO_4Li.$$

Notre attente n'a pas été trompée; en effet, nous avons pu constater que le lithium agit dans le sens des formules III et IV, de sorte que dans la plupart des cas on peut remplacer, dans ces réactions, le magnésium par le lithium. Outre cela nous avons reconnu que la réaction III est accompagnée, ici encore, de la formation des hydrocarbures du type diaryle. D'après Schlubach et Goes[5]) il faut interpréter cette réaction par la formule suivante:

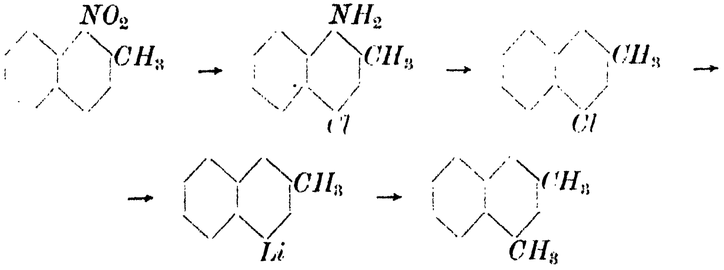
V. $$C_{10}H_7Li + BrC_{10}H_7 = LiBr + C_{10}H_7{-}C_{10}H_7\,.$$

Or, le lithium a sur le magnésium l'avantage de se dissoudre plus facilement dans la liqueur éthérée de l'halogénure de naphtalène, et d'entrer facilement en réaction même avec les chlorures. C'est ce dernier fait qui nous a mis en mesure d'effectuer des essais comparatifs, ayant pour but de montrer l'influence de la nature de l'élément halogène ainsi que sa position dans le noyau naphtalénique sur les résultats des réactions IV et V. Ces essais ont d'abord confirmé notre observation faite sur le magnésium: Si l'halogène se trouve en position α, le lithium agit sur les halogénures de naphtalène dans le sens de l'équation III. Dans ce cas le naphtyl-lithium engendré est transformé sous l'action du sulfate diméthylique en naphtalène méthylé. Les naphtalènes halogénés en β, par contre, réagissent sur le lithium surtout d'après la formule V, de sorte que le produit principal de cette opération est constitué par l'hydrocarbure du type 2.2-dinaphtyle.

Concernant la nature de l'élément halogène nous avons fait l'observation suivante: En partant du 1-chloronaphtalène, on obtient un meilleur rendement en 1-méthylnaphtalène qu'avec le 1-bromonaphtalène, lequel fournit à son tour un meilleur rendement que le dérivé iodé. Les naphtalènes halogénés en position β se comportent d'une manière analogue. Toutefois, la réaction V entrant ici en jeu, on ne parvient à substituer le méthyle à l'halogène qu'en partant du 2-chloronaphtalène, tandis que le 2-bromo- et le 2-iodonaphtalène ne fournissent que le 2.2-dinaphtyle. Cette réaction constitue peut-être la meilleure préparation de ce dernier hydrocarbure.

D'autre part, nous avons effectué deux essais comparatifs de préparation du 1.4-diméthylnaphtalène à partir du 1-méthyl 4-bromonaphtalène, en employant soit le lithium, soit le magnésium. Bien que les deux opérations faites dans les mêmes conditions, aient donné des résultats exactement identiques, la méthode au lithium étant plus rapide, elle est préférable à celle au magnésium.

L'avantage de l'emploi de lithium est surtout manifeste, lorsqu'on part d'un naphtalène chloré. Citons, à titre d'exemple, nos essais de préparation du 1.3-diméthylnaphtalène. Nous nous sommes d'abord proposés d'obtenir cet hydrocarbure en partant du 2-méthyl-4-bromonaphtalène. Mais ce corps étant très difficile à obtenir il nous a paru plus convenable d'employer le 2-méthyl-4-chloronaphtalène. En effet, en opérant la réduction du 1-nitro-2-méthylnaphtalène au moyen de chlorure stanneux, on obtient, d'après Lesser,6) le 1-amino-2-méthyl-4-chloronaphtalène qui, après élimination du groupe amino, fournit le 2-méthyl-4-chloronaphtalène. Bien que cet halogénure soit indifférent vis-à-vis du magnésium, il agit avec netteté sur le lithium avec formation du méthylnaphtyl-lithium, facilement transformable en 2.4-(1.3-)-diméthylnaphtalène:



Partie expérimentale.

Essais de préparation des méthylnaphtalènes à partir des naphtalènes halogénés.

1-Chloronaphtalène. 1·3 *gr* de lithium métallique coupé en lamelles très fines et 30 *cc* d'éther anhydre sont introduits dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur et d'un tube pour faire passer l'azote. On ajoute par petites portions, dans l'atmosphère d'azote, et en agitant, 20 *gr* de 1-chloronaphtalène dans 40 *cc* d'éther. La réaction commence spontanément; on ne chauffe que vers la fin. Le métal se dissout intégralement au bout d'une heure environ. On continue à chauffer et à agiter pendant 2 heures. On laisse refroidir, après quoi on ajoute, goutte à goutte et en remuant, 20 *gr* de sulfate diméthylique avec 15 *cc* d'éther sec. La réaction au début très vive se calme vers la fin. Après une heure de chauffage on ajoute de l'acide sulfurique dilué (1 : 5). On écarte le solvant par distillation et on prive l'huile résiduelle du sulfate diméthylique en la traitant par de la lessive de potasse chaude à 15°/₀. Le produit obtenu est soumis à la distillation sous pression réduite. La première fraction oléagineuse, passant sous 10 *mm Hg* entre 80—110°, abandonne, après refroidissement, 2·1 *gr* de naphtalène. L'huile résiduelle ainsi que la deuxième fraction, distillant de 110 à 140°, sont transformées en picrate. La cristallisation dans l'alcool ne donne qu'un picrate unique, fusible à 141—143°. Il s'est révélé comme identique au picrate du 1-méthylnaphtalène. Rendement 13·5 *gr* de méthylnaphtalène brut.

La fraction résiduelle constituait une huile épaisse fluorescente dont nous n'avons pu retirer aucun produit solide.

1-Bromonaphtalène. On fait agir 17 *gr* de 1-bromonaphtalène, dissout dans 50 *cc* d'éther sec, sur 1·2 *gr* de lithium. La dissolution du métal terminée, on ajoute 15 *gr* de sulfate diméthylique et on isole les produits de la réaction de la façon décrite ci-dessus. Nous avons obtenu 1·1 *gr* de naphtalène et 9·4 *gr* de 1-méthylnaphtalène brut. La fraction résiduelle offrait les mêmes propriétés que celle obtenue dans le cas précédent.

1-Iodonaphtalène. 10 *gr* de 1-iodonaphtalène dans 50 *cc* d'éther et 0·55 *gr* de lithium ont fourni une liqueur violet foncé de naphtyllithium qui a été dédoublée au moyen de sulfate diméthylique; rendement 1·8 *gr* de naphtalène et 3 *gr* de 1-méthylnaphtalène brut.

2-Chloronaphtalène. 1·3 *gr* de lithium sont dissous dans 15 *gr* de 2-chloronaphtalène et 50 *cc* d'éther sec. La dissolution du métal est terminée en 3 heures; on obtient une liqueur violet foncé qui est dédoublée par du sulfate diméthylique. La distillation fractionnée fournit à côté de 0·9 *gr* de naphtalène, 5·6 *gr* de 1-méthylnaphtalène pur. On n'a pas réussi à isoler de la fraction résiduelle le 2.2-dinaphtyle.

2-Bromonaphtalène. 12 *gr* de 2-bromonaphtalène, 0·9 *gr* de lithium et 50 *cc* d'éther anhydre ont donné une solution violet foncé qui a été décomposée par du sulfate diméthylique. La distillation fractionnée n'a fourni, dans ce cas, que 2·3 *gr* d'une huile passant sous 10 *mm Hg* entre 130—150°. Cette fraction renfermait 1·4 *gr* de 2-bromonaphtalène inaltéré. Par cristallisation de la fraction résiduelle dans le benzène, nous avons obtenu 4·8 *gr* de 2.2-dinaphtyle pur, fusible à 187°.

2-Iodonaphtalène. 0·25 *gr* de lithium sont dissous dans 4 *gr* d'iodonaphtalène dans 30 *cc* d'éther. En dédoublant la solution de 2-naphtyl-lithium par de l'eau, cette opération nous a fourni 1·2 *gr* de naphtalène et 1·1 *gr* de 2.2-dinaphtyle.

Préparation du 1.4-diméthylnaphtalène. Le 1-méthyl-4-bromonaphtalène initial a été préparé d'après F. Meyer et A. Sieglitz⁷) par bromuration du 1-méthylnaphtalène. L'huile obtenue a été transformée en picrate; celui-ci cristallise dans l'alcool en aiguilles fondant à 127—128° (Meyer et Sieglitz indiquent 123—124°). L'hydrocarbure mis en liberté constitue une huile que nous avons réussi à solidifier en lamelles incolores et fusibles à + 3—4°.

15 *gr* de 1-méthyl-4-bromonaphtalène ont été transformés en bromure de naphtylmagnésium, et celui-ci a été décomposé par du sulfate diméthylique. Une égale quantité du même méthyl-bromonaphtalène a été traitée de la même manière avec l'emploi de lithium. Les deux opérations ont fourni exactement le même résultat, c'est-à-dire chaque fois 9·8 *gr* de 1.4-méthylnaphtalène pur, fondant à 15—17°.

2-Méthyl-4-chloronaphtalène. 160 *gr* de 2-méthyl-1-amino-4-chloronaphtalène, préparé par réduction de 2-méthyl-1-nitro-naphtalène au moyen de chlorure stanneux, sont diazotés en milieu sulfurique. La solution du diazo est versée dans l'alcool chaud; la réaction terminée, l'alcool est chassé par distillation. Le produit de la réaction est d'abord entraîné par la vapeur d'eau, et puis distillé sous pression réduite. Le méthyl-chloronaphtalène passe alors sous 16 *mm Hg* entre 180—190°; il constitue une huile qui ne se laisse pas solidifier. Son picrate est en lamelles orangées, fondant à 79—80°, facilement solubles dans l'alcool. Rendement 56 *gr* de chlorométhylnaphtalène pur.

Dosage de chlore:

Substance: 0·2992 *gr*, $AgCl$ 0·2424 *gr*.
$C_{11}H_9Cl$: Calculé Cl 20·10%.
Trouvé Cl 20·05%.

2.4-(=1.3-)-Diméthylnaphtalène. 3·4 *gr* de lithium sont dissous dans une solution de 40 *gr* de 2-méthyl-4-chloronaphtalène dans 150 *cc* d'éther sec. On obtient ainsi un mélange violet foncé que l'on dédouble par 40 *gr* de sulfate diméthylique étendu de 30 *cc* d'éther anhydre. La distillation sous 10 *mm* de mercure a fourni une fraction liquide, distillant de 120 à 140° qui a été traitée par de l'acide picrique. Par cristallisation du mélange obtenu dans l'alcool, nous avons isolé deux picrates dont l'un (5·7 *gr*) fondait à 115—116°, l'autre (23 *gr*) à 88—89°. Le premier s'est montré identique au picrate du 2-méthylnaphtalene, tandis que l'autre représentait le picrate du 2.4-diméthylnaphtalene. Le dédoublement de ce dernier picrate nous a fourni 0·3 *gr* d'hydrocarbure pur. Celui-ci constitue une huile incolore, a odeur caractéristique, bouillant sous 746 *mm* de mercure entre 262—264°.

Analyse du picrate:

Substance: 0·8488 *gr*, *N* 10 *NaOH* 22·46 *cc*.

$C_{18}H_{15}O_7N_3$: Calculé teneur en acide picrique 59·5%.
Trouvé 59·3%.

Laboratoire de Chimie organique
a l'Ecole Polytechnique tchèque de Brno
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

[1] *Collection* 1931, *III*, 329, 430; 1932, *IV*, 21.
[2] *Ber.* 1903, *36*, 2116.
[3] *Ber.* 1903, *36*, 3083.
[4] *Annalen* 1930, *479*, 135.
[5] *Ber.* 1922, *55*, 2880.
[6] *Annalen* 1913, *402*, 34.
[7] *Ber.* 1922, *55*, 1839.

Vychází měsíčně. Odpovědní redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský.
Tiskne »Politika« v Praze. Novinová sazba povolena ředitelstvím pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929.

COLLECTION

DES TRAVAUX
CHIMIQUES
DE TCHÉCOSLOVAQUIE

OF CZECHOSLOVAK
CHEMICAL
COMMUNICATIONS

RÉDIGÉE ET PUBLIÉE
PAR

EDITED AND PUBLISHED
BY

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ

SOUS LE PATRONAGE DE LA

UNDER THE PATRONAGE OF THE

REGIA
SOCIETAS SCIENTIARUM BOHEMICA

1932

ANNÉE IV YEAR

No. 4

AVRIL

APRIL

PRAGUE

Tiskárna »Politika«

PUBLICATION MENSUELLE
SUBVENTIONNÉE PAR LE MINISTÈRE
DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE DE LA
RÉPUBLIQUE TCHÉCOSLOVAQUE.

PUBLISHED MONTHLY
WITH THE AID OF THE
BOARD OF EDUCATION OF THE
CZECHOSLOVAK REPUBLIC.

TABLE DES MATIÈRES: - CONTENTS:

R. HAC et K. KÁMEN: Le carbonate de thallium comme étalon titrimétrique . . . . *p. 145*

J. BABOROVSKÝ and O. VIKTORIN: Electrolytic water transport in barium chloride solutions . . . . *p. 155*

J. B. CHLOUPEK and VL. Z. DANEŠ: The activity coefficients of silver ion in aqueous solutions of some strong electrolytes. — Part II. *p. 165*

D. ILKOVIČ and G. SEMERANO: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXV. — Increased sensitivity of micro-analytical estimations by a compensation of current . . . . *p. 170*

R. LUKEŠ: Action du réactif de Grignard sur les pyrrolones. Synthèse générale des pyrrols 1 . 2 . 5-trisubstitués . . . . *p. 181*

LE JOURNAL THE JOURNAL

COLLECTION

des travaux chimiques de Tchécoslovaquie

of Czechoslovak chemical communications

parait une fois par mois. Le montant de l'abonnement annuel est fixé à l'équivalent de 26 francs suisses et peut être adressé à l'une des adresses suivantes:

appears monthly; the annual subscription equivalent to 26 Swiss Francs may be sent to one of the following addresses:

DEUTSCHLAND, DANMARK, NORGE, SVERIGE: 21 RM. Otto Harrassowitz, Leipzig C. 1., Querstrasse 14.

FRANCE: 120 Frs, Les Presses Universitaires de France, 49, Boulevard St. Michel, Paris (V.).

GREAT BRITAIN: £1, Mr. W. Muller, 26, Hart Street, London W. C. 1.

JAPAN: 11 Yen, Marusen Company, Ltd. 6, Nihonbashi, Tori-Nichome, Tokyo.

UNITED STATES OF AMERICA: $ 5, International Art & Science Book Co., 192 Broadway, New York, N. Y.

Č. S. R.: 170 Kč, Dr. J. Heyrovský, Prague II, Albertov 2030.
Postal Check No 89.262.

Rédacteurs et éditeurs: Editors and Publishers:

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ,

professeur de Chimie organique à l'École Polytechnique tchèque
Prague II, Trojanova 13.
Tchécoslovaquie.

Professor of Physical Chemistry, Charles' University
Prague II, Albertov 2030.
Czechoslovakia.

LE CARBONATE DE THALLIUM COMME ÉTALON TITRIMÉTRIQUE*)

par R. HAC et K. KÁMEN.

En analyse volumétrique, une série de substances ont été préconisées pour l'établissement direct du titre des acides. L'exactitude du résultat dépend, outre l'habileté de l'expérimenteur, de nombreux facteurs liés aux caractères individuels des corps réagissant avec les acides.

Autant que nous sachions, le carbonate de thallium n'a pas été proposé jusqu'à présent pour des déterminations en question.

Au début de notre étude, nous avions simplement cherché à savoir comment se ferait sentir le poids moléculaire, favorablement élévé, du carbonate de thallium. Au cours de nos essais ultérieurs nous avons toutefois trouvé à ce sel tant de propriétés avantageuses que nous n'hésitons pas à le recommander comme excellente substance étalon pour établir directement le titre des acides. La seule circonstance qui puisse s'opposer à son application plus étendue est peut-être le prix assez élevé des sels de thallium.

Partie expérimentale.

1. Préparation du carbonate de thallium pur et ses propriétés.

La solubilité relativement faible du carbonate de thallium dans l'eau (100 *gr* de solution saturée ne renferment à 18^0 que 4·94 *gr* de Tl_2CO_3) fait prévoir une préparation aisée à partir des sels de thallium plus solubles tels que l'azotate. Toutefois, cette voie habituelle ne donne pas pleine satisfaction, car la solubilité du carbonate de thallium s'accroît d'une manière considérable en présence des sels neutres des métaux alcalins.

Exemple: La précipitation de l'azotate de thallium par le carbonate de sodium donne naissance à l'azotate de sodium. Ce dernier sel, toutefois, augmente considérablement la solubilité du carbonate de thallium. Nous avons trouvé, par exemple, que 100 *cc* d'une solution

---

*) Publié en langue tchèque dans les *Chemické Listy*, No. *1*, année 1932.

saturée de $NaNO_3$ dissolvent à 24° 17·33 *gr* de Tl_2CO_3, tandis que 100 *cc* d'eau de cette température n'en dissolvent que 5·03 *gr*. Le rendement en carbonate de thallium serait donc médiocre pour cette raison.

Des résultats satisfaisants ont été obtenus en précipitant des solutions d'azotate de thallium par le carbonate de méthylammonium. En effet, on a pu mettre en profit ici le rabaissement de la solubilité du carbonate de thallium par l'alcool dans lequel le carbonate, comme aussi l'azotate de méthylammonium, sont bien solubles. On conçoit qu'on a dû précipiter par un excès de carbonate pour empêcher la précipitation de l'azotate de thallium. Toutefois, ce mode de préparation du carbonate de thallium est trop coûteux.

Si l'on part du sulfate de thallium, on peut préparer au moyen de la baryte caustique une solution d'hydrate thalleux que l'on transforme en carbonate de la manière courante. Pour éviter la souillure par le baryum, nous avons opéré la précipitation par une quantité de $Ba(OH)_2$ légèrement inférieure à la quantité équivalente au sulfate de thallium mis en réaction. En procédant ainsi nous avons pu obtenir le carbonate de thallium avec un rendement presque théorique.

Dans tous les cas le carbonate de thallium se déposa en belles aiguilles luisantes. De nombreux essais nous ont montré que déjà les premières précipitations constituaient, après essorage, lavage à l'eau froide et dessiccation entre 95 et 105°, un produit de pureté extraordinaire.

Lors de la préparation de l'azotate et du sulfate de thallium nous partions du thallium métallique renfermant un peu de cuivre.

Nos expériences ont démontré que l'obtention des sels de thallium purs est d'une facilité remarquable. Cela tient à ce que ces sels ne forment que difficilement des mélanges solides avec les divers sels métalliques pouvant accompagner le thallium.

2. Contrôle de la stabilité et de la pureté du Tl_2CO_3.

Il résulte des propriétés connues des sels de thallium qu'il faut préserver le carbonate de thallium de l'atmosphère souillée d'hydrogène sulfuré, ainsi que de l'action des rayons solaires directs. Ces précautions, qu'il faut d'ailleurs observer aussi pour d'autres substances étalons, sont faciles à remplir.

Parmi les propriétés qui sont en faveur de l'adoption du carbonate de thallium comme substance étalon, il faut signaler en premier lieu le fait qu'il ne forme pas d'hydrates.

Le poids atomique du thallium, 204·39, a été déterminé récemment, sans doute avec beaucoup de précision, et, ainsi que nous avons pu le constater, en commensurabilité avec le poids atomique du sodium.

L'équivalent calculé par les poids atomiques habituels, ramenés à la pesée dans le vide (234·39), concorde pratiquement avec l'équivalent dit rationnel, déduit pour les pesées dans l'air au moyen de poids en laiton (234·3834), car la densité du Tl_2CO_3 est de 7·11. Pour les pesées dans l'air, au moyen de poids en aluminium, cet équivalent rationnel serait de 234·4596, pour les pesées opérées avec des poids de platine, 234·3615, par rapport à l'équivalent pour le vide 234·39. La *constance du rapport* $2\,Tl : CO_3$, difficile à vérifier de manière directe, découle des résultats obtenus dans le titrage basé sur le dit équivalent.

L'essai d'hygroscopicité a été effectué de la façon suivante: 1·1796 *gr* de carbonate très finement pulvérisé ont été exposés, en creuset de platine, pendant 64 heures, à l'action d'une atmosphère saturée de vapeur d'eau. Au bout de ce temps, l'augmentation de poids n'a fait que 0·0002 *gr*, ce qui est 0·017$^0/_0$ du poids de la substance, et correspondrait à 0·004 *cc* environ d'acide $N/5$. L'atmosphère n'étant ordinairement pas saturée de vapeur d'eau, on peut conclure de ce résultat que le carbonate de thallium est pratiquement non hygroscopique.

Nous avons de plus recherché l'eau qui pourrait éventuellement exister dans les cristaux soit à l'état d'eaux mères, soit sous forme de carbonate acide ou d'hydroxyde. Toutefois, la calcination du sel en tube à essai sec n'a donné aucune buée, ce qui milite encore en faveur de son application comme étalon.

Le carbonate de thallium finement pulvérisé acquiert rapidement un poids constant entre 90 et 105^0. Ainsi qu'il sera montré plus bas, tous nos essais mettent en évidence que le sel ainsi séché répond parfaitement à l'équivalent théorique.

La différence de poids entre la substance séchée à l'air et celle qui a été séchée dans les limites de température signalées est pratiquement négligeable. On le reconnaît, par exemple, par les essais ultérieurs faits pour s'orienter sur *la stabilité du* Tl_2CO_3 *aux températures élevées.*

1·2018 *gr* d'un produit desséché seulement à l'air ont été chauffés, dans un bloc d'aluminium, pendant un temps prolongé, à des températures maintenues constantes:

Température	Durée de chauffage	Poids en *gr* avant le chauffage	Poids en *gr* après le chauffage	Différence
145^0	3 heures	1·2018	1·2017	— 0·0001
175^0	3 heures	1·2017	1·20165	— 0·00005
215^0	2 heures	1·20165	1·20095	— 0·0007

On peut donc considérer le carbonate de thallium comme stable jusqu'à 175^0. Ce n'est qu'aux températures plus élevées qu'une décomposition partielle a lieu, ce qui se révèle par un brunissement de la substance.

On observe un même brunissement lorsque le sel est exposé, à la température du laboratoire, au rayons solaires directs.

L'examen ultérieur de la pureté du produit porte sur la présence éventuelle du cuivre, du plomb, du bismuth, des alcalis et des azotates.

a) Recherche du cuivre. — Le thallium métallique servant à la préparation de nos sels de thallium, renfermait nettement du cuivre. Vu que le carbonate de thallium n'était préparé qu'à partir de l'azotate, la recherche du cuivre a été reportée sur ce sel. Elle a été opérée au moyen du ferrocyanure de potassium: 1 *gr* de $TlNO_3$, qui s'était séparé dans une solution visiblement bleuâtre par l'azotate de cuivre, redissous dans 50 *cc* d'eau exempte de sels de cuivre, n'a donné aucune réaction colorée par le $K_4Fe(CN)_6$ en présence de NH_4NO_3.

Étant donné que le cuivre se laisse déceler par le ferrocyanure même à une dilution de 1 : 2,500.000, on peut en conclure que la quantité de cuivre que renfermait 1 *gr* de $TlNO_3$ était inférieure à 0·00002 *gr*, soit pas même 0·002%.

La présence de sels de thallium ne nuit en rien à la sensibilité de la réaction: A une solution de 1 *gr* d'azotate de thallium dans 50 *cc* d'eau, si l'on ajoute réellement 0·00002 *gr* de cuivre sous forme de sel cuivrique, on observe avec le ferrocyanure une coloration rose nette.

Par des essais ultérieurs nous avons d'ailleurs pu prouver que la souillure par le cuivre n'a pas même lieu si l'azotate de thallium cristallise dans des solutions renfermant une quantité considérable d'azotate cuivrique. L'expérience a été faite avec des solutions dans lesquelles le rapport $Tl:Cu$ était respectivement 10 : 1 et 5 : 1. Les cristaux de $TlNO_3$ ont été essorés, puis lavé à l'eau froide. Après dessiccation, on recherchait dans ces produits la présence de cuivre, mais avec un résultat négatif. Cela montre en outre que les cristaux d'azotate de thallium ne renferment pas d'eaux mères par occlusion.

b) Recherche du plomb. — Notre thallium métallique ne pouvait pas renfermer une proportion de plomb facilement décelable, car ce plomb se serait trahi lors de la précipitation par le carbonate de sodium. Pour nous assurer que l'azotate de thallium préparé par nous ne contient pas une proportion de plomb capable d'être décelé, les essais suivants ont été faits:

Une solution de 2 *gr* de $TlNO_3$ dans 50 *cc* d'eau a été additionnée de 0·1 *gr* de Na_2CO_3. Le mélange resta limpide. Si 0·0625 ***mgr*** de Pb sous forme de $Pb(NO_3)_2$ ont été ajoutés à une solution de 2 *gr* de $TlNO_3$ dans 50 *cc* d'eau, l'addition de 0·1 *gr* de Na_2CO_3 provoquait un trouble manifestement identique à celui qu'on obtenait à partir de la même quantité d'azotate de plomb dans 50 *cc* d'eau pure. Cela prouve que la solubilité du $PbCO_3$ n'est pas influencée par le sel de thallium, et que la proportion de plomb contenue dans 2 *gr* de notre azotate de thallium est inférieure à 0·0625 *mgr*, soit à 0·003%.

La cristallisation de $TlNO_3$ dans une solution renfermant une proportion considérable d'azotate de plomb (10 p. de Tl sur 1 p. de Pb) nous a fourni un produit chez lequel les essais signalés donnaient un résultat négatif. Ce qui montre une fois de plus que la préparation d'un azotate de thallium exempt de sels plombiques est une opération aisée.

c) Recherche du bismuth. — Vu que le thallium peut être souillé de bismuth, nous avons étendu nos essais à la recherche de ce métalloïde dans nos produits. Une réaction colorée très sensible des sels de bismuth avait été décrite par A. Jílek.[1]) Elle est basée sur la coloration jaune jusqu'à orangée produite par l'action de la thiourée sur les solutions des sels de bismuth. D'après M. Jílek, la sensibilité de cette réaction est environ de 0·0002 *gr* de Bi (sans indication de volume). Dans notre cas, il fallait tenir compte de ce que la thiourée donne avec les sels de thallium un précipité blanc volumineux. Si à une solution de 1 *gr* de $TlNO_3$ dans 20 *cc* d'eau on ajoute 0·000017 *gr* de Bi à l'état d'azotate, le précipité formé est nettement jaunâtre, surtout après essorage. Il semble donc que dans ce cas la sensibilité de l'essai soit beaucoup plus grande.

Étant donné que la solution de notre azotate de thallium donnait un précipité blanc pur, on est en droit de conclure que sa teneur en bismuth n'atteignait pas 0·017 *mgr* pour 1 *gr* d'azotate.

En considération du fait que les sels de bismuth subissent une hydrolyse considérable, les cristallisations des mélanges des azotates de thallium et de bismuth ont été opérées en solutions fortement acidulées par l'acide azotique. Il se montra, ici encore, que dans une solution renfermant, par exemple, 10 atomes de Tl sur 1 de Bi, les cristaux obtenus constituent un azotate de thallium tout à fait pur. Cela s'accorde avec l'assertion de Grimm suivant laquelle la formation de cristaux mixtes n'est pas probable dans ces cas.

d) Recherche du sodium. — Pour reconnaître la souillure éventuelle du carbonate de thallium préparé au moyen de Na_2CO_3, un essai a été fait dans des conditions manifestement favorables à la formation d'un produit impur: Une solution d'azotate de thallium a été additionnée d'une quantité deux fois équivalente de Na_2CO_3, le tout a été évaporé jusqu'à cristallisation, et le carbonate de thallium essoré n'a été lavé que deux fois par 50 *cc* environ d'eau froide. Une solution de 1 *gr* de sel séché a été précipitée par du sulfhydrate d'ammonium fraîchement préparé, le filtrat après le Tl_2S a été évaporé en capsule en platine, puis séché et calciné modérément. La différence de poids $+ 0{\cdot}0002$ *gr* concordait avec celle obtenue en évaporant la même quantité de sulfhydrate d'ammonium employé dans l'essai précédent. On peut en conclure que la souillure par le carbonate de sodium est tout à fait invraisemblable.

e) Recherche des azotates. — 1 *gr* de notre carbonate de thallium n'a produit aucune coloration avec la diphénylamine en présence d'acide sulfurique concentré. Par contre, cette réaction colorée apparaissait aussitôt qu'on ajoutait une trace d'azotate.

Vu que le produit était exempt des impuretés signalées plus haut, cet essai complémentaire fait voir qu'il est également exempt d'azotate de thallium entraîné.

En résumé, on peut dire que la préparation des sels de thallium purs ne présente pas la moindre difficulté.

Vérification de la neutralité des solutions de sulfate et de chlorure de thallium. — Ces essais ont eté faits en considération du titrage du carbonate de thallium par H_2SO_4 ou HCl en employant des indicateurs virant pour $p_H = 7$ environ, où tout changement de c_H dû au sel formé par la neutralisation a pour suite des écarts dans la consommation de l'acide.

En tenant compte des difficultés que présente la préparation de l'eau parfaitement neutre et sa manipulation, l'essai de neutralité des sels en question a été effectué de la manière suivante:

Dans un cylindre colorimétrique, $3{\cdot}8$ *cc* de phosphate monopotassique $M/15$, ont été ajouté à $6{\cdot}2$ *cc* de phosphate bisodique $M/15$, ce qui a donné 10 *cc* d'une solution dont $p_H = 7$ (suivant les indications de Sörensen).[2]) L'exactitude de cette valeur a été vérifiée électrométriquement au moyen d'un électrode à hydrogène et à quinhydrone.

Dans un autre cylindre on a placé 10 *cc* d'eau distillée. Le contenu de l'un et l'autre cylindre a été additionné de la quantité convenable d'une solution de *p*-nitrophénol ($p_H = 5{\cdot}0 - 7{\cdot}0$), puis l'eau distillée a été neutralisée de manière que les deux teintes s'égalisent. Dans le cylindre renfermant l'eau on introduisait alors, par petites portions, du sulfate de thallium solide en comparant la teinte du liquide avec celle de la solution du tampon. La même expérience a été faite avec le chlorure de thallium. Dans le second essai l'indicateur employé était le rouge neutre ($p_H = 6{\cdot}8 - 8{\cdot}0$). Ni dans l'un ni dans l'autre cas on n'a pu observer le moindre changement de teinte, ce qui permet de conclure à la parfaite neutralité du sulfate et du chlorure de thallium.

3. Vérification de l'alcalinité du carbonate de thallium.

Elle a été faite par titrage au moyen d'acides sulfurique ou chlorhydrique *N*/5. Le titre de ces liqueurs a été établi de la manière habituelle par le carbonate de sodium préparé d'une part d'après Lunge, d'autre part, à partir de l'oxalate de sodium d'après Sörensen, et par le borax, substances étalons universellement reconnues.

Dans le titrage du carbonate de thallium on procédait comme il suit: Dans un verre à précipiter d'Iéna, la substance,*) additionnée d'eau et de 6 gouttes d'une solution d'orangé méthyle, a été titré jusqu'au premier virage d'abord, puis complètement après l'expulsion de l'acide carbonique. Le point de virage du dit indicateur est très net, surtout si on emploie l'acide chlorhydrique.**)

Lors du titrage par HCl le chlorure de thallium ne tarde pas à se séparer en lourds flocons blancs qui s'agglomèrent rapidement et se rassemblent au fond du vase, de sorte que la liqueur, trouble au début, devient limpide en peu de temps. Lorsqu'on chauffe, le précipité entre en solution. A la lumière du jour, surtout au soleil direct, le chlorure subit lentement une décomposition: le précipité acquiert une couleur violette avec mise en liberté de chlore. En même temps, la liqueur se décolore par suite de l'action destructive du chlore sur l'orangé méthyle; la teinte primitive se laisse rétablir par addition de cet indicateur. A la lumière diffuse les changements que nous venons de signaler ne s'accomplissent que fort lentement, de sorte qu'ils deviennent perceptibles seulement au bout de 30 minutes environ. Ajoutons que ces processus accessoires n'ont aucune influence sur l'exactitude du titrage.

Le titre ainsi établi est bien entendu constamment un tout petit peu inférieur à la valeur théorique, ce qui est dû, comme on le sait, à l'emploi de l'orangé méthyle. Si l'on devait établir le titre réel, on serait obligé d'employer un indicateur virant aux environs du point de neutralité (phénolphtaléine, rouge phénol). Toutefois, l'application de ces derniers lors de la neutralisation du carbonate de thallium est rendue difficile par le fait qu'ils permettent de titrer seulement jusqu'à la formation d'un carbonate acide, c'est-à-dire à la consommation d'acide moitié de la consommation totale; cette indication, de même que chez le carbonate de sodium, n'est pas tout à fait précise. De plus, on ne peut titrer qu'avec décomposition du carbonate acide formé et expulsion de l'acide carbonique par ébullition, ce qui exige beaucoup de temps, éventuellement l'évaporation à sec du liquide.

---

*) Vu que le sel n'est pas hygroscopique, on peut le peser en nacelle.

**) Cela paraît être dû à ce que, le chlorure de thallium étant très peu soluble, la solution ne renferme qu'une très faible quantité de sel.

Tableau des titrages comparatifs de H_2SO_4 et de HCl effectués au moyen de Tl_2CO_3 d'une part et de carbonate de sodium, d'oxalate de sodium et de borax d'autre part.

No.	Substance étalon	Acide	Poids en *gr*	Volume équivalent d'acide $N/5$ en *cc*	Consommation d'acide sensibl. $N/5$ en *cc*	Facteur
1	Tl_2CO_3 (à partir de l'amalgame de Tl†)	H_2SO_4 sens. $N/5$ No. 1.	1·1721	25·004	24·840	1·0066
2	»	»	1·1993	25·583	25·420	1·0064
3	»	»	1·1588	24·720	24·570	1·0061
4	Tl_2CO_3 (précipité par NH_3 dans une solution de $TlNO_3 + NaHCO_3$)	»	0·9724	20·743	20·611	1·0064
5	Tl_2CO_3 (obtenu par cristallisation lente d'une solution de $TlNO_3 + NaHCO_3$)	»	1·1728	25·018	24·871	1·0059
6	Borax	»	0·9536	25·000	24·835	1·0067
7	»	»	0·9679	25·375	25·215	1·0064
8	Carbonate de sodium	»	0·2888	27·247	27·089	1·0058
9	»	»	0·2923	27·577	27·401	1·0064
10	Tl_2CO_3 (par cristallisation troublée de $TlNO_3 + NaHCO_3$)	H_2SO_4 sens. $N/5$ No. 2.	1·1755	25·076	24·789	1·0116
11	»	»	1·1778	25·125	24·829	1·0119
12	Borax		1·2009	31·484	31·120	1·0120
13	»	»	0·9536	25·000	24·717	1·0115
14	Carbonate de sodium	»	0·2851	26·898	26·600	1·0112
15	»	»	0·2898	27·341	27·025	1·0117
16	Tl_2CO_3 (par cristallisation troublée de $TlNO_3 + NaHCO_3$)	H_2SO_4 sens. $N/5$ No. 3.	1·1750	25·065	24·381	1·0281
17	»	»	1·17545	25·075	24·405	1·0275
18	Borax	»	1·0050	26·348	25·621	1·0284
19	»	»	1·0009	26·240	25·536	1·0276
20	Carbonate de sodium	»	0·2962	27·945	27·181	1·0281
21	»	»	0·28675	27·053	26·326	1·0276
22	Tl_2CO_3 (par cristallisation troublée de $TlNO_3 + NaHCO_3$)	H_2SO_4 sens. $N/5$ No. 4.	1·1721	25·004	24·536	1·0191
23	Tl_2CO_3 (par $TlNO_3$ + le carbonate de méthylammonium)	»	1·1724	25·010	24·542	1·0191
24	Tl_2CO_3 [par $Tl_2SO_4 + Ba(OH)_2$]	»	1·1729	25·020	24·561	1·0187
25	Borax	»	1·0012	26·248	25·771	1·0185
26	»	»	1·0005	26·230	25·749	1·0187
27	Oxalate de sodium	»	0·33775	25·207	24·734	1·0191
28	»	»	0·3812	28·449	27·933	1·0185
29	Tl_2CO_3 (produits réunis recristallisés)	HCl sens. $N/5$	1·1725	25·012	24·445	1·0232
30	»*)	»	1·1755	25·076	24·502	1·0234
31	»*)	»	1·2261	26·155	25·565	1·0231
32	Tl_2CO_3 (par cristallisation troublée de $TlNO_3 + Na_2CO_3$)	»	1·1715	24·990	24·428	1·0230
33	Tl_2CO_3 (produit recristallisé 5 fois)**)	»	1·2295	26·228	25·633	1·0232
34	Borax	»	1·0002	26·222	25·633	1·0230
35	»	»	1·0003	26·225	25·635	1·0230
36	Carbonate de sodium	»	0·2762	26·058	25·464	1·0233
37	»	»	0·3148	29·699	29·030	1·0230

(Pour les notes voir page 153.)

L'orangé méthyle, par contre, est privé de ces défauts; lors des titrages très exacts il est bien entendu nécessaire de tenir compte de la petite différence par rapport au titre réel. Pour cette raison, dans la série de titrages citée, on tâchait d'opérer de manière que le volume final de la solution titrée fût pratiquement le même.

Tous les titrages ont été opérés à la lumière du jour diffuse. Les corrections de volume par rapport à la température d'un acide sensiblement $N/5$ pour des températures autres que 15^0 ont été déterminées par l'interpolation des valeurs figurant dans le tableau ci-joint. Ce tableau a été dressé en mesurant la dilatabilité relative des solutions d'acides chlorhydrique, oxalique, sulfurique et de soude caustique de concentration exactement $N/5$. Les mesures ont été effectuées dans un picnomètre de 50 *cc* de capacité à col muni d'une échelle divisée en 0·01 de *cc*. Les fractions des centièmes de *cc* ont été évaluées. Après vérification de la capacité du flacon à densité et de l'exactitude de l'échelle les corrections respectives ont été introduites. La dilatabilité de chaque solution a été mesurée au moins pour cinq températures différentes, allant de 15 à 25^0. Au moyen des courbes obtenues on a calculé les augmentations de volume pour 1^0. En ramenant les chiffres obtenus à 1 litre on a pu dresser le tableau que voici:

Tableau de dilatabilité des solutions — $N/5$
(accroissement de volume en *cc* que subit 1 litre (15^0) à la température *t*).

t^0	HCl $N/5$	$\ddot{O}$ $N/5$	$NaOH$ $N/5$	H_2SO_4 $N/5$	t^0
16	0·13	0·14	0·15	0·16	16
17	0·28	0·30	0·32	0·33	17
18	0·45	0·47	0·50	0·51	18
19	0·63	0·64	0·68	0·70	19
20	0·81	0·82	0·87	0·90	20
21	1·00	1·02	1·06	1·11	21
22	1·19	1·23	1·27	1·32	22
23	1·39	1·44	1·49	1·54	23
24	1·60	1·66	1·72	1·76	24
25	1·84	1·90	1·98	2·00	25

---

†) L'amalgame de thallium a été soumis à l'action de l'eau et de l'oxygène atmosphérique, ce qui a fourni une solution de $TlOH$ qu'on a transformé en Tl_2CO_3. La préparation est très lente, aussi l'avons nous abandonnée.

*) Les essais 30 et 31 ont été effectués avec un produit conservé pendant 6 mois environ dans un bocal bouché à l'émeri, dans un endroit obscur. Le produit a été pesé directement sans aucun traitement préalable (dessiccation, etc.).

**) La cristallisation a été répétée 5 fois pour constater si dans ces conditions le sel ne subit aucune diminution d'alcalinité (par perte de CO_2 libéré hydrolytiquement).

Outre cela, nous avons effectué le titrage pondéral au moyen d'un acide chlorhydrique $N/5$ préparé à partir d'un gaz tout à fait pur.

Détermination pondérale au moyen de Tl_2CO_3 du titre d'un HCl sensiblement $N/5$.

L'acide chlorhydrique sensiblement $N/5$ servant à ces essais a été préparé à partir de HCl obtenu en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur du chlorure de sodium pur. Le titrage a été effectué en présence de phénolphtaléine avec évaporation à siccité. Le vase dont on faisait écouler l'acide chlorhydrique était un petit ballon de $^1/_4$ de litre de capacité.

De cette manière on a trouvé 0·7707 *gr* de HCl dans 100 *gr* d'acide. Pour contrôler la valeur trouvée, une quantité connue (27·392 *gr*) de cet acide a été précipitée par la quantité juste correspondante d'azotate d'argent.*) Dans le filtrat après le précipité on a recherché l'excès éventuel d'$Ag^{\cdot}$ ou de Cl'.**) Qu'on ait ajouté du chlorure de sodium ou de l'azotate d'argent à ce filtrat, le trouble était d'intensité sensiblement égale, ce qui permet de conclure à la parfaite équivalence entre $Ag^{\cdot}$ et Cl', c'est-à-dire confirme l'exactitude du titre trouvé au moyen du carbonate de thallium.

IIième Institut de Chimie analytique
à l'École Polytechnique tchèque de Prague
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

[1]) A. Jílek: *Chem. listy* 1920 (XIV), 165.
[2]) Sörensen S. P. L.: *Biochem. Zeitschr.* 21, 1909, 131.

---

*) Produit »pro analysi« fondu.

**) Ce procédé a été adopté dans la supposition que l'acide chlorhydrique employé était exempt de chlorures.

ELECTROLYTIC WATER TRANSPORT IN BARIUM CHLORIDE SOLUTIONS

by J. BABOROVSKÝ and O. VIKTORIN.

Using Baborovský's method 1) the hydration of ions in barium chloride solutions was determined.

A purest Kahlbaum specimen of barium chloride (»mit Garantieschein«) was used, all conditions usual in this method being otherwise exactly followed. The experiments were performed in an U-apparatus consisting of two compartments. For each experiment a new parchment membrane was prepared.

The solutions were electrolyzed by a current of 10 milliamperes for about two hours and the quantity of electricity passed through was measured by means of a silver coulometer. The solutions were analyzed gravimetrically. Before each experiment two analyses of the stock solution were made. Similarly also the concentrations of the solutions resulting after the electrolysis were ascertained by two concomitant estimations. All such analyses, calculated for a given weight of the solution, were in good mutual agreement and their arithmetical mean was taken for further use. The experimental results computed in the usual way are given in tables 1—5.

Table 1 summarizes two measurements on a $2n$-solution. As is seen from table 2 even with a normal solution discrepancies begin to appear between the group of experiments where the parchment membrane was cemented into the anode part (anode experiments) and the group of those where it was cemented into the cathode part of the apparatus (cathode experiments). This had already been experienced previously.2) This discrepancy is only slight with the normal, but very distinct with the $2n$-solution. From two typical instances given in table 1 it follows that the transport number of the cation calculated from the anode experiment is 0·197, whereas that computed from the cathode experiment is 0·348. Our experiments plainly show a considerable dependence of the above-mentioned discrepancy on the concentration of the solution investigated. With increasing concentration the differences between the values of the transport numbers, as well as those between the amounts of the water transferred electrolytically, as indicated by the anode and cathode experiments, grow steadily larger. It must be emphasized, however, that the individual anodic, as well as individual cathodic experiments were concordant among themselves within the limits of experimental error.

The results for a 0·7 *n*-solution are given in table 3, those for a 0·2 *n*-solution in table 4. At this concentration the quantity Ξ is affected by a larger relative error than at other concentrations, because the change in mass of the cathode and anode part resp. before and after electrolysis amounts to only a few milligrams. Table 5 contains the results obtained with a 0·1 *n*-solution.

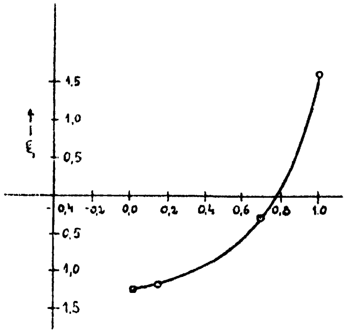


Fig. 1.

In 2 *n*-, 1 *n*-, 0·7 *n*- and 0·2 *n*-solutions of barium chloride the water is transported to the anode, whereas in a 0·1 *n*-solution it is transferred to the cathode.

This phenomenon indicates a considerable dependence of ionic hydration on concentration. This change in the direction of water transport in solutions of barium chloride had already been observed by H. Remy.3) The amount of water transferred, i. e. the number of moles transported by 1 *F* of electricity at different concentrations is seen from the graph Fig. 1, the number of moles of water being indicated on the vertical axis, and $\log \frac{1}{c}$ on the horizontal axis (c being the number of gram-equivalents of the salt in 1 liter). This curve has qualitatively a similar course to that found with the alkali chlorides, but is shifted partly below the *X*-axis.

Table 6 giving a general survey of the results contains the arithmetic means of the true transport numbers of the cation and of the quantity Ξ. It is apparent from this table that the dependence of the transport numbers on concentration is considerable, as might be expected in more concentrated solutions. The changes in weight of the electrodes were on the whole the same as in earlier investigations. A greater loss of the cathode in comparison with the indications of the coulometer (a few tenth of a *mgr*) could be explained by the slight solubility of silver chloride in the barium chloride solution.4)

According to H. C. Hepburn[5]) the linear dependence of the amount of solvent transported in electrolysis is a sign of a pure electrolytic transport not complicated by electro-osmosis. This relation holds not only in solutions of the alkali chlorides,[6]) but also in those of barium chloride.

Hittorf's[7]) transport numbers, as far as they were measured in concentrations directly comparable with those of our experiments, are considerably different from true transport numbers found by Baborovský's method. This difference could be explained by the high hydration of barium chloride.

Putting into the known equation

$$\Xi = (1 - N)x - Ny$$

for Ξ, 1-N and N the values found for a normal solution of barium chloride and supposing further that the hydration of the ion Cl' in barium chloride solutions is the same as in solutions of the alkali chlorides ($y_{Cl'} = 4$ mol. H_2O)[8]), it follows from this equation that the hydration of the ion Ba'' is about 10·7 mol. H_2O.

Remy[9]) gives for the water transport Ξ in a normal solution of barium chloride a value — 1·23 mol. H_2O which is in good accord with our value — 1·25 mol. H_2O. The true transport number he calculated from Hittorf's transport number ($n = 0·640$)[10]) using Washburn's equation[11])

$$n_{\text{true}} = n_{\text{Hitt.}} + \xi \cdot \frac{n_s}{n_w},$$

ξ being the number of mol. H_2O transported by 1 F, n_s the number of equivalents of the electrolyte, n_w that of moles of water, n_{true} and $n_{\text{Hitt.}}$ the respective transport numbers.

The correction $\frac{n_s}{n_w}$ in Washburn's equation for a normal solution of barium chloride is — 0·022. H. Remy arrives thus at the value 4·5 mol. H_2O for the hydration of the ion Ba''. This disagreement with our value is caused partly by different transport numbers having been used in the calculation, and partly by the circumstance that Remy accepts for the hydration of the ion Cl' the value of 3 mol. H_2O.

W. Manchot, M. Jahrstorfer and H. Zepter[12]) determined the hydration of ions in a quite different way (from the solubilities of nitrous oxide and acetylene in water and in solutions of salts) and found for the ion Ba'' a value of 16·8 mol. H_2O.

H. Ulich 13) calculated, from the decrease of the molar entropy, the hydration of the ion $Ba^{\cdot\cdot}$ to be 7·5 mol. H_2O. His values in other instances are throughout less than the values found by the method of Remy or that of Baborovský. This fact he explains by the supposition of two kinds of hydration: a chemical and a physical one. He is convinced that by his calculation he determines only the chemical hydration, whereas by the method of the electrolytic transport the whole hydration, chemical and physical, is evaluated.

J. Baborovský and B. Bürgl 14) proved that on a parchment membrane no electro-osmotic transport takes place. If this is so, then it is possible to calculate the absolute hydration of ions also in decinormal solutions. For the ion Cl' the value of 27 mol. H_2O was calculated. Supposing again that the hydration of this ion in decinormal solutions of the alkali chlorides is the same as in those of barium chloride we arrive at the value of 97 mol. H_2O for the ion $Ba^{\cdot\cdot}$ in a decinormal solution.

Table I.

2 *n*-solution.*)

Experiment		Anode	Cathode
Coulometer reading		$0{\cdot}0760_8$	$0{\cdot}0784_1$
Increase of the anode		$0{\cdot}0248_2$	$0{\cdot}0253_7$
Decrease of the cathode		$0{\cdot}0259_3$	$0{\cdot}0260_5$
Weight of the electrode solution	before the experiment	$29{\cdot}3325_1$	$29{\cdot}3732_7$
	after the experiment	$29{\cdot}3286_1$	$29{\cdot}3775_7$
Concentration of the solution, *grs* of $BaCl_2$ in 100 *grs* of the solution	original	17·573	17·572
	anode	17·526	—
	cathode	—	17·652
Weight of $BaCl_2$ transported by 1 F		20·561	34·747
Weight of H_2O transported by 1 F		15·031	30·338
$1 - N$		0·197	0·348
Ξ		0·83	1·68
Temperature in °C		23·0	23·0

---

*) Concentrations given in equivalents are only approximate. For designation of the true transport numbers and of the amount of water transferred electrolytically the same symbols are used ($1 - N$, N, Ξ) as were used before under the supposition that they were influenced by electro-osmotic transport. J. Baborovský and B. Bürgl (*Collection* 1931, *3*, 563) proved, that with a parchment membrane no electro-osmosis takes place.

Table II.

1 n-solution.

Experiment		Cathode	Anode	Cathode	Anode	Cathode	Anode	Cathode	Anode
Coulometer reading		$0·0774_6$	$0·0783_9$	$0·0778_6$	$0·0798_8$	$0·0789_1$	$0·0783_1$	$0·0757_3$	$0·0778_8$
Increase at the anode		$0·0260_0$	$0·0257_9$	$0·0257_5$	$0·0264_5$	$0·0261_2$	$0·0258_5$	$0·0245_3$	$0·0256_8$
Decrease at the cathode		$0·0252_5$	$0·0257_0$	$0·0260_5$	$0·0262_1$	$0·0269_4$	$0·0260_3$	$0·0253_7$	$0·0261_8$
Weight of the electrode solution	before the experiment	$27·1984_4$	$27·2703_8$	$27·2148_5$	$27·2179_4$	$27·2555_8$	$27·1995_4$	$27·2425_1$	$27·2241_8$
	after the experiment	27·2031	$27·2642_9$	$27·2211_5$	$27·2135_3$	$27·2631_0$	$27·1969_8$	$27·2486_3$	$27·2183_1$
Concentration of the solution, *grs* of $BaCl_2$ in 100 *grs* of the solution	original	9·5777	9·5732	9·5725	9·5710	9·5729	9·5718	9·5729	9·5700
	anode	—	9·5014	—	9·4995	—	9·4872	—	9·4940
	cathode	9·6548	—	9·6538	—	9·6552	—	9·6505	—
Weight of $BaCl_2$ transported by 1 F		30·500	27·662	31·453	26·740	31·581	32·098	30·912	29·367
Weight of H_2O transported by 1 F		24·010	19·280	22·723	20·785	21·300	28·571	22·194	21·235
$1 - N$		0·293	0·266	0·302	0·257	0·303	0·308	0·297	0·282
Ξ		1·33	1·07	1·26	1·15	1·18	1·59	1·23	1·18
Temperature in ° C		24·0	23·0	22·0	22·8	22·5	19·5	20·5	22·0

Table III.

0·7 *n*-solution.

Experiment		Cathode	Anode	Cathode	Anode
Coulometer reading		$0{\cdot}0838_9$	$0{\cdot}0804_0$	$0{\cdot}0814_0$	$0{\cdot}0776_0$
Increase at the anode		$0{\cdot}0281_3$	$0{\cdot}0271_5$	$0{\cdot}0268_8$	$0{\cdot}0267_5$
Decrease at the cathode		$0{\cdot}0273_8$	$0{\cdot}0264_3$	$0{\cdot}0268_9$	$0{\cdot}0253_8$
Weight of the electrode solution	before the experiment	$27{\cdot}3262_9$	$27{\cdot}3360_9$	$27{\cdot}3768_0$	$27{\cdot}3835_3$
	after the experiment	$27{\cdot}3344_7$	$27{\cdot}3302_1$	$27{\cdot}3851_7$	$27{\cdot}3763_8$
Concentration of the solution, *grs* of $BaCl_2$ in 100 *grs* of the sol.	original	6·8567	6·8539	6·8540	6·8555
	anode	—	6·7743	—	6·7764
	cathode	6·9450	—	6·9419	—
Weight of $BaCl_2$ transported by 1 F		31·764	29·786	32·603	30·862
Weight of H_2O transported by 1 F		21·244	21·898	21·510	20·923
$1 - N$		0·305	0·286	0·313	0·296
Ξ		1·18	1·19	1·19	1·16
Temperature in ° C		22·0	22·5	22·8	22·0

Table IV.

0·2 *n*-solution.

Experiment		Cathode	Anode	Cathode	Cathode	Anode	Anode
Coulometer reading		0·0792$_7$	0·0795$_1$	0·0858$_3$	0·0799$_7$	0·0760$_3$	0·0778$_5$
Increase at the anode		0·0263$_4$	0·0263$_5$	0·0284$_5$	0·0266$_5$	0·0247	0·0256$_6$
Decrease at the cathode		0·0258$_8$	0·0259$_5$	0·0289$_4$	0·0264$_4$	0·0255	0·0265$_9$
Weight of the electrode solution	before the experiment	25·4255	25·4356$_8$	25·4051$_0$	25·4118$_4$	25·3453$_2$	25·2616$_8$
	after the experiment	25·4497	25·4166	25·4314$_0$	25·4344$_6$	25·3294$_9$	25·2366$_2$
Concentration of the solution, *grs* of $BaCl_2$ in 100 *grs* of the sol.	original	2·0465	2·0459	2·0470	2·0432	2·0455	2·0470
	anode	—	1·9378	—	—	1·9497	1·9421
	cathode	2·1459	—	2·1535	2·1455	—	—
Weight of $BaCl_2$ transported by 1 F		35·098	37·788	34·728	35·722	34·888	37·401
Weight of H_2O transported by 1 F		2·1638	1·1967	1·6214	5·2071	12·437	2·6745
$1-N$		0·337	0·363	0·333	0·343	0·335	0·359
Ξ		0·12	0·66	0·09	0·29	0·69	0·15
Temperature in °C		21·0	22·0	21·8	21·8	22·0	21·5

Table V.

0·1 *n*-solution.

Experiment		Cathode	Cathode	Cathode	Cathode	Anode	Cathode	Anode
Coulometer reading		0·0883$_2$	0·0835$_5$	0·0773$_9$	0·0829$_5$	0·0806$_3$	0·0802$_4$	0·0732$_6$
Increase at the anode		0·0290$_8$	0·0271$_3$	0·0254$_6$	0·0278$_4$	0·0267$_1$	0·0264$_3$	0·0243$_6$
Decrease at the cathode		0·0292$_0$	0·0268$_4$	0·0255$_0$	0·0273$_2$	0·0266$_6$	0·0262$_0$	0·0241$_5$
Weight of the electrode solution	before the experiment	27·9687$_1$	27·8110$_5$	27·5453	26·3998$_1$	28·6313$_0$	26·5333$_1$	28·0690$_2$
	after the experiment	28·0235$_7$	27·8646$_3$	27·5948$_3$	26·4513$_1$	28·5845	26·5862$_6$	28·0240$_8$
Concentration of the solution, *grs* of $BaCl_2$ in 100 *grs* of the solution	original	1·0347	1·0352	1·0333	1·0351	1·0335	1·0339	1·0344
	anode	—	—	—	—	0·9333	—	0·9408
	cathode	1·1419	1·1414	1·1357	1·1485	—	1·1416	—
Weight of $BaCl_2$ transported by 1 F		37·768	38·968	40·133	39·705	39·015	39·191	39·288
Weight of H_2O transported by 1 F		29·174	30·214	28·911	27·272	23·626	31·999	26·889
$1 - N$		0·363	0·374	0·385	0·381	0·375	0·376	0·377
Ξ		1·62	1·68	1·61	1·51	1·31	1·78	1·49
Temperature in °C		22·5	23·1	23·2	21·2	22·8	22·5	23·0

Table VI.

A complete survey of data.

Concentration	2 *n*		1 *n*		0·7 *n*		0·2 *n*		0·1 *n*	
Experiments	**Cathode**	**Anode**	**Cathode**	**Anode**	**Cathode**	**Anode**	**Cathode**	**Anode**	**Cathode**	**Anode**
$1 - N$	0·348	0·197	0·299	0·278	0·309	0·291	0·338	0·352	0·376	0·376
Ξ	1·68	0·83	1·25	1·25	1·18	1·17	0·17	0·50	1·64	1·40
$1 - N$ mean	—		0·289		0·300		0·345		0·376	
Ξ mean	—		— 1·25		— 1·18		— 0·33		+ 1·57	

Summary.

1. By Baborovský's method following transport numbers of barium chloride were measured at the approximate concentrations stated:

	2 *n*	1 *n*	0·7 *n*	0·2 *n*	0·1 *n*
$1 - N$	0·348 — 0·197	0·289	0·300	0·345	0·376.

2. The amount of water transported electrolytically at these concentrations is:

2 *n*		1 *n*	0·7 *n*	0·2 *n*	0·1 *n*
— 1·68	— 0·83	— 1·25	— 1·18	— 0·33	+ 1·57.

At all these concentrations except the lowest one water is transferred electrolytically to the anode.

3. The amount of water transferred electrolytically is a linear function of the dilution within the limits of the concentrations investigated.

4. For the hydration of the ion $Ba^{\cdot\cdot}$ in a normal solution a value of 10 to 11 mol. H_2O, and in a decinormal solution a value of 97 mol. H_2O was found.

Received Jan. 26th, 1932.

Institute of theoretical and physical chemistry,
Faculty of Chemicotechnological Engineering.
České vysoké učení technické, Brno.

Literature.

[1] J. Baborovský: *Z. physikal. Chem.* (1927), *129*, 129—160.

J. Baborovský, J. Velíšek and A. Wagner: *J. Chim. phys.* (1928), 25, 452—481.

[2] H. Remy: Die elektrolytische Wasserüberführung, *Fortschritte d. Chemie*, (1927), Vol. *19*, 2, p. 47.

J. Baborovský and A. Wagner: *Z. physikal. Chem.* (1928), *131*, 129.

J. Baborovský and A. Wagner: *Collection* (1931), *3*, 53.

[3] *Z. physikal. Chem.* (1925), *118*, 161.

[4] J. Baborovský and A. Wagner (*Collection* (1931), *3*, 57) found that the dissolution of silver iodide in a solution of potassium iodide is taking place to a higher degree in the cathode than in the anode compartment of the apparatus.

[5] *Proc. Phys. Soc. London* (1926), *38*, 363; ibid. 1927, *39*, 99.

[6] J. Baborovský and J. Velíšek: *Chem. Listy* (1928), *22*, 265.

[7] See e. g. Landolt-Börnstein: *Phys.-chem. Tabellen*, p. 1103.

[8] l. c.

[9] l. c.

[10] F. Kohlrausch and L. Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte.

[11] E. W. Washburn: *Z. physikal. Chem.* (1909), *66*, 549.

Reisenfeld and Reinhold: Ibid. 1909, *66*, 675.

[12] *Z. physikal. Chem.* (1924), *141*, 45.

[13] *Z. Elektrochem.* (1930), *36*, 497.

[14] *Collection* (1931), *3*, 563.

THE ACTIVITY COEFFICIENTS OF SILVER ION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME STRONG ELECTROLYTES. — PART II

by J. B. CHLOUPEK and VL. Z. DANEŠ.*)

B. Cells with mixed solutions.

The following results were obtained with solutions saturated with respect to silver sulphate, and containing some other electrolyte of the same concentration as used previously in the solubility measurements (l. c. [5]).

The electrodes were filled with gently warmed solutions (35° C) previously saturated with silver sulphate; after attaining the new saturation equilibrium in the thermostat (25·00° C), (which was found to take place always very rapidly, in two hours approx. and no supersaturation phenomena were observed) the potential values were measured for some time. A definite time interval was always maintained. After some time (several days) the potential, which was at first very constant, began to show a slight drift to lower values (several millivolts). We attribute this to some slight surface changes in the electrode material. This phenomenon does not interfere with the precision and reproducibility of the measurements. — The higher total salt content made possible a greater sensitivity in the determinations (to 0·00001 *V* in best cases) and hence greater profit from the temperature coefficients of liquid junction potentials.

Table 12.

Results for sat. Ag_2SO_4 in 0·01 *M* K_2SO_4 with junction solns.:

sat. KNO_3	mean	from	5	measurements . . .	—0·37980 *V*
» $NaNO_3$	»	»	3	» . . .	—0·37773
» NH_4NO_3	»	»	3	» . . .	—0·38029
» K_2SO_4	»	»	3	» . . .	—0·38204
Mixtures: 3:0·5	»	»	3	» . . .	—0·37968
3:1	»	»	3	» . . .	—0·37956
3:1·5	»	»	3	» . . .	—0·37934
1·7:0·3	»	»	3	» . . .	—0·37928

---

*) Presented before the *Česká Akademie Věd a Umění (Czech Academy of Science and Arts)* Feb. 5th, 1932.

Table 13.

Results for sat. Ag_2SO_4 in 0·02 M K_2SO_4 with junction solutions:

sat. KNO_3	mean from	6	measurements . . .	—0·37730 V
» $NaNO_3$	» »	3	» . . .	—0·37655
» NH_4NO_3	» »	3	» . . .	—0·37794
» K_2SO_4	» »	3	» . . .	—0·37749
Mixtures: 3:0·5	» »	3	» . . .	—0·37726
3:1	» »	3	» . . .	—0·37718
3:1·5	» »	3	» . . .	—0·37705
1·7:0·3	» »	3	» . . .	—0·37699

Table 14.

Results for sat. Ag_2SO_4 in 0·05 M K_2SO_4 with junction solutions:

sat. KNO_3	mean from	8	measurements . . .	—0·37208 V
» $NaNO_3$	» »	3	» . . .	—0·37333
» NH_4NO_3	» »	4	» . . .	—0·37278
» K_2SO_4	» »	3	» . . .	—0·37013
Mixtures: 3:0·5	» »	3	» . . .	—0·37217
3:1	» »	3	» . . .	—0·37233
3:1·5	» »	3	» . . .	—0·37255
1·7:0·3	» »	3	» . . .	—0·37184

Table 15.

Results for sat. Ag_2SO_4 in 0·1 M K_2SO_4 with junction solutions:

sat. KNO_3	mean from	6	measurements . . .	—0·36784 V
» $NaNO_3$	» »	3	» . . .	—0·37113
» NH_4NO_3	» »	3	» . . .	—0·36871
» K_2SO_4	» »	3	» . . .	—0·36281
Mixtures: 3:0·5	» »	3	» . . .	—0·36819
3:1	» »	3	» . . .	—0·36860
3:1·5	» »	3	» . . .	—0·36912
1·7:0·3	» »	3	» . . .	—0·36761

Table 16.

Results for sat. Ag_2SO_4 in 0·2 M K_2SO_4 with junction solutions:

sat. KNO_3	mean	from	4	measurements	— 0·36339 V
» $NaNO_3$	»	»	3	»	— 0·36864
» NH_4NO_3	»	»	3	»	— 0·36428
» K_2SO_4	»	»	3	»	— 0·35408
Mixtures: 3 : 0·5	»	»	3	»	— 0·36371
3 : 1	»	»	3	»	— 0·36437
3 : 1·5	»	»	3	»	— 0·36493
1·7 : 0·3	»	»	3	»	— 0·36286

Table 17.

Results for sat. Ag_2SO_4 in 0·5 M K_2SO_4 with junction solutions:

sat. KNO_3	mean	from	6	measurements	— 0·35620 V
» $NaNO_3$	»	»	3	»	— 0·36464
» NH_4NO_3	»	»	3	»	— 0·35734
» K_2SO_4	»	»	3	»	— 0·34413
Mixtures: 3 : 0·5	»	»	3	»	— 0·35675
3 : 1	»	»	3	»	— 0·35772
3 : 1·5	»	»	3	»	— 0·35897

It is necessary to make use of the temperature coefficients of the junction potentials, in order to determine the true value of the electromotive force of the cells mentioned. It will be well to emphasize that the solution 3 : 1 is not a universal one, and it does not suffice in the case of mixed electrode solutions, when the junction potentials are not so well defined as before. The best proportion to use must be investigated for each special case. The course to be taken here is as follows: with reference to diag. 5 (where the potential differences are plotted against the log of ionic strength, the curves being practically straight lines) the values read there are combined with the temperature coefficients. The problem is simplified by the fact already mentioned that there is a common intersection point of the lines for single junction solutions, and the curve indicating the true potential values is also a straight line, one point of which is already known, hence it suffices to determine its *slope*. In the following table are given the temperature coefficients for various junction solutions.

Table 18.

	Junction solutions			
K_2SO_4 *M*	KNO_3	$NaNO_3$	NH_4NO_3	K_2SO_4
0·01	— 0·32 *mV*	— 1·21	+ 0·50	+ 1·05
0·02	— 0·44	— 1·37	+ 0·55	+ 0·85
0·05	— 0·70	— 1·49	+ 0·42	+ 0·66
0·1	— 0·74	— 1·54	+ 0·36	+ 0·50
0·2	— 0·80	— 1·86	+ 0·34	+ 0·47
0·5	— 0·90	— 1·80	+ 0·37	+ 0·12
for 0·1 *m* *KCl*	— 0·05	+ 0·90	— 0·92	— 2·16

The numbers tabulated are the average values from three determinations at least, and represent the change (in millivolts) ot the junction potential for ten degree C rise in temperature.

In reality the temperature difference was only 5—6 degrees, from theoretical considerations (a compromise between the necessary precission obtained by greater differences in practice and theoretical exigences of very small rise of temperature). The sign indicates the change brought about in the total potential value by heating the surface of contact, (+ stands for the rise, — for lowering), the silver electrode forming the positive pole. The numbers found are in accord with the course of the potential values, the only exception being sodium nitrate solution, where they were reversed (lowered), although the diffusion potentials *rose* with the concentration. We have not as

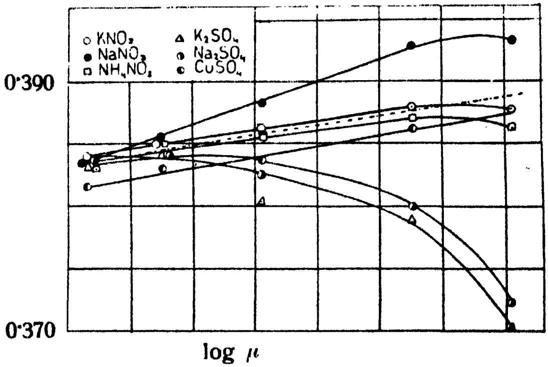


Fig. 7.

Potentials measured with different junction solutions in solutions of Ag_2SO_4 in KNO_3.

yet found any explanation of this anomaly. In the other cases, if we presume that the junction potential changes concordantly with its temperature coefficients, one can represent the true course of the potential differences as shown on diag. 7.

In the following table are given both the true values of the electromotive force of the cells and the deviations caused by different junction solutions.

Table 19.

	Differ. in milliv. for junct. solns.				True value of
K_2SO_4 M	KNO_3	$NaNO_3$	NH_4NO_3	K_2SO_4	E.M.F.
0·01	+ 0·40	— 1·68	+ 0·70	+ 2·60	— 0·3794 V
0·02	+ 0·10	— 0·65	+ 0·74	+ 0·29	— 0·3770
0·05	— 0·90	+ 0·40	— 0·10	— 2·80	— 0·3729
0·1	— 1·80	+ 1·50	— 0·90	— 6·80	— 0·3696
0·2	— 2·00	+ 3·10	— 1·10	— 10·60	— 0·3654
0·5	— 3·40	+ 5·10	— 2·30	— 15·10	— 0·3596

There is a distinct and coherent shifting of the differences. We measured also the electrode containing sat. Ag_2SO_4 in 0·5 M $(NH_4)_2SO_4$; since here we lack data for the lower concentrations, we give only the uncorrected potential value showing the shift.

Table 20.

Ag_2SO_4 sat. in 0·5 M $(NH_4)_2SO_4$ with junction solutions:

KNO_3	sat.	average	of	three	measurements	$E =$ — 0·35960 V
$NaNO_3$	»	»	»	4	»	— 0·36845
NH_4NO_3	»	»	»	3	»	— 0·36086
K_2SO_4	»	»	»	3	»	— 0·34505
Na_2SO_4 1·35 M		»	»	3	»	— 0·34898
$CuSO_4$ 1·24 M		»	»	3	»	— 0·35358

One can see that these values approach those obtained with potassium sulphate of the same concentration, being only a little higher. The electromotive force of this cell we estimate to be about — 0·362 V.

The following cells contained Ag_2SO_4 sat. in solutions of potassium nitrate. There we met with some difficulties, due to the junction potentials being badly defined, on account of greater difference of the type of the salts in question. The curves are here not straight lines as shown in diag. 7, where there is a marked difference in the shape of curves belonging to the type 1 : 1 (e. g. KNO_3) and those of 2 : 1 salts (e. g. K_2SO_4).

Table 21.

Results for sat. Ag_2SO_4 in 0·03 M KNO_3 with junction solutions:

KNO_3	sat.	average	of	8	measurements	$E =$ — 0·38392 V
$NaNO_3$	»	»	»	3	»	— 0·38282
NH_4NO_3	„	»	»	3	»	— 0·38393
K_2SO_4	»	»	»	3	»	— 0·38383
Na_2SO_4	1·35 M	»	»	3	»	— 0·38402
$CuSO_4$	1·24 M	»	»	3	»	— 0·38164

Table 22.

Results for sat. Ag_2SO_4 in 0·06 M KNO_3 with junction solutions:

KNO_3	sat.	average	of	6	measurements	$E =$ — 0·38542 V
$NaNO_3$	»	»	»	3	»	— 0·38504
NH_4NO_3	»	»	»	3	»	— 0·38523
K_2SO_4	»	»	»	3	»	— 0·38421
Na_2SO_4	1·35 M	»	»	3	»	— 0·38408
$CuSO_4$	1·24 M	»	»	3	»	— 0·38164

Table 23.

Results for sat. Ag_2SO_4 in 0·15 M KNO_3 with junction solutions:

sat.	KNO_3	mean	from	8	measurements	. . . — 0·38590 V
»	$NaNO_3$	»	»	3	»	. . . — 0·38830
»	NH_4NO_3	»	»	3	»	. . . — 0·38523
»	K_2SO_4	»	»	3	»	. . . — 0·38040
1·35 M	Na_2SO_4	»	»	3	»	. . . — 0·38249
1·24 M	$CuSO_4$	»	»	3	»	. . . — 0·38375

Table 24.

Results for sat. Ag_2SO_4 in 0·6 M KNO_3 with junction solutions:

sat.	KNO_3	mean	from	8	measurements	. . . — 0·38805 V
»	$NaNO_3$	»	»	3	»	. . . — 0·39310
»	NH_4NO_3	»	»	3	»	. . . — 0·37812
»	K_2SO_4	»	»	3	»	. . . — 0·37895
1·35 M	Na_2SO_4	»	»	3	»	. . . — 0·38004
1·24 M	$CuSO_4$	»	»	3	»	. . . — 0·38622

Table 25.

Results for sat. Ag_2SO_4 in 1·5 M KNO_3 with junction solutions:

sat. KNO_3	mean	from	8	measurements	. . . — 0·38795 V
» $NaNO_3$	»	»	3	»	. . . — 0·39358
» NH_4NO_3	»	»	3	»	. . . — 0·38642
» K_2SO_4	»	»	3	»	. . . — 0·37027
1·35 M Na_2SO_4	»	»	3	»	. . . — 0·37216
1·24 M $CuSO_4$	»	»	3	»	. . . — 0·37798

The corresponding temperature coefficients are tabulated here:

Table 26.

$KNO_3 M$	Junction solutions					
	KNO_3	$NaNO_3$	NH_4NO_3	K_2SO_4	Na_2SO_4	$CuSO_4$
0·03	— 0·05	— 1·00	— 0·15	+ 1·51	+ 1·71	+ 0·40
0·06	+ 0·03	— 0·88	+ 1·40	+ 1·60	+ 2·19	+ 0·57
0·15	+ 0·30	— 0·78	+ 1·06	+ 1·40	+ 1·80	+ 0·93
0·6	+ 0·07	— 0·89	+ 1·23	+ 1·39	+ 1·60	+ 0·56
1·5	+ 0·56	— 0·63	+ 1·42	+ 2·31	+ 2·27	+ 1·71

There are already some irregularities in the numbers, but the sign is concordant. The estimation is more difficult, nevertheless we have attempted to compute the true or rather the most probable value of the electromotive force.

Table 27.

Deviations for junction solns.

$KNO_3 M$	0·03	0·06	0·15	0·6	1·5
junction solutions					
KNO_3	+ 0·1	+ 1·0	+ 0·7	+ 0·8	+ 0·8
$NaNO_3$	— 1·0	+ 0·6	+ 3·1	+ 5·7	+ 4·8
NH_4NO_3	+ 0·1	+ 0·6	— 0·2	— 0·2	— 2·4
K_2SO_4	0·0	— 0·2	— 4·8	— 8·3	— 18·5
Na_2SO_4	+ 0·4	— 0·3	— 2·7	— 7·3	— 16·6
$CuSO_4$	— 2·2	— 1·3	— 1·4	— 1·1	— 10·8
corrected values	— 0·3838	— 0·3844	— 0·3852	— 0·3873	— 0·3888

The activity coefficients of silver ion in these solutions were calculated in the same manner as before in the silver sulphate solutions, using the standard potential value. Of the representative curves (see diag. 8) that for copper sulphate approaches most closely to a straight line. In the following, the results obtained with this solution were included in those serving to calculate the activity coefficients of the silver ion.

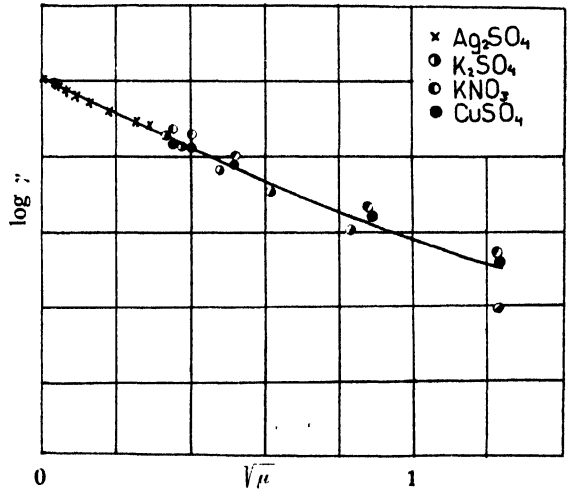


Fig. 8.
The activity coefficients of *Ag* ions.

Table 28.

KNO_3M	γ from most probable values	γ from res. with $CuSO_4$
0·03	0·738	0·675
0·06	0·709	0·656
0·15	0·629	0·594
0·6	0·471	0·451
1·5	0·342	0·339

The activity coefficients obtained (for the silver ion) from all measurements made with Ag_2SO_4 alone or together with K_2SO_4 or KNO_8 were plotted in the diag. 8 (as logarithms) against $\sqrt{\mu}$. The curve thus made served to derive the values for certain ionic strength numbers, used for comparison with the results furnished by the Debye-Hückel equation for some ionic diameters. (Tab. 29.)

Table 29.

The results from

μ	γ (from the curve)	Debye-Hückel equation $a = 0$	1	2	3 Angström
0·1	0·695	0·695	0·721	0·740	0·758
0·2	0·624	0·597	0·638	0·661	0·700
0·3	0·569	0·532	0·586	0·628	0·664
0·5	0·498	0·443	0·516	0·574	0·619
0·7	0·445	0·381	0·469	0·536	0·589
0·1	0·389	0·313	0·424	0·502	0·564
1·5	0·352	0·244	0·366	0·457	0·527

The best concordance between the experimentally found activity coefficients and the same functions calculated from the Debye-Hückel equation is for the ionic diameter approx. 1 Ångström. This small diameter is *characteristic* for the silver ion.

In the previous paper (l. c. 5) are given the values for the activity coefficients of silver sulphate. By combining them with the activity coefficients for silver ions, we can now calculate the corresponding function for SO_4'', according to the equation:

$$\gamma_{Ag_2SO_4} = (\gamma^2_{Ag^{\cdot}} \cdot \gamma_{SO_4''})^{1/3}$$

Table 30.

The activity coefficients of the sulphate ion.

μ	found γ	γ calc. from D.-H. equ. for $a = 3$	μ	γ found	γ calc. $a = 3$
0·0006	0·911	0·895	0·1	0·331	0·326
0·001	0·886	0·868	0·2	0·223	0·235
0·003	0·795	0·786	0·3	0·185	0·191
0·01	0·701	0·654	0·5	0·143	0·144
0·02	0·588	0·560	0·7	0·108	—
0·03	0·510	0·504	1·0	0·094	—
0·05	0·418	0·427	1·5	0·058	—

In the higher concentrations the activity coefficient for SO_4'' falls very markedly owing probably to the ionic association, as one might expect from other properties of sulphates, and also from the circumstance that the ion in question is doubly charged.

The authors wish to express their gratitude to Professor Quadrat, for many kindnesses and encouragement.

The Institute of Physical Chemistry,
Faculty of Chemico-technological Engineering
of the České Vysoké Učení Technické, Prague.

Summary.

The present paper shows an application of the method of determination of the activity coefficients of ions based on electromotive force measurements of appropriate cells.

New types of electrode vessels and liquid junction bridges are described, adapted for measuring the electromotive forces with elimination of oxygen, the chief aim in their construction being precision of measurement, ease of manipulation, and independence of single parts.

Silver electrodes were measured in saturated solutions of the silver sulphate, using as solvents sometimes water and sometimes solutions of other salts of varying concentration, and working at 25·00° C.

The value found for the standard silver potential: $Ag\,(s), Ag^{\cdot}$: was

$$E^0_{25} = -0{\cdot}7996\ V.$$

The other salts used as solvents were potassium nitrate and potassium sulphate.

The values found served to calculate the activity coefficients of the silver ion.

The activity coefficients of silver sulphate previously published by the authors were combined with the same function for silver ion to calculate the activity coefficient of sulphate ion. All these functions found experimentally were compared with numbers resulting from Debye-Hückel theory.

The true values of electrode potentials given above were found by application of results obtained experimentally, while studying the influence of liquid junction solutions containing various types of electrolytes on the total E. M. F. of cells investigated, and by the use of the temperature coefficients of the liquid junction potentials.

References:

(1) H. A. Fales and W. C. Vosburgh: *J. Am. Chem. Soc. 41,* 1291, 1918.
G. N. Lewis and. M. Randall: *ibid. 43,* 1112, 1921.
(2) H. S. Harned: *ibid. 42,* 1808, 1920.
(3) G. N. Lewis and M. Randall: l. c. p. 1148.
(4) G. N. Lewis and M. Randall: l. c. p. 1147.
(5) J. B. Chloupek and Vl. Z. Daneš: *Collection 4,* 8, 1932.
(6) G. N. Lewis: *Z. phys. Chem. 61,* 129, 1907.
(7) A. G. Loomis and S. F. Acree, *J. Am. Chem. Soc. 33,* 596, 1911.
(8) L. Graetz: Handbuch der Elektrizität u. d. Magnet., T. II., p. 309 sqq.
W. M. Clark: The hydrogen ion concentration 1928.
(9) R. Fritzke: *Z. f. Elektroch. 30,* 517, 1924.
G. N. Lewis and A Sargent: *J. Am. Chem. Soc. 31,* 363, 1909.
A. B. Lamb and A. T. Larson: *ibid. 42,* 229, 1920.
(10) T. W. Richards and G. N. Lewis: *Z. phys. Chem. 28,* 1, 1899.
(11) E. Guntelberg: *Z. phys. Chem. 123,* 102, 1926.
R. H. Gerke: *J. Am. Chem. Soc. 44,* 1684, 1922.
S. R. Carter, F. M. Lea and R. A. Robinson: *Z. phys. Chem. 131,* 1906, 1927.
(12) G. N. Lewis, Th. B. Brighton and R. L. Sebastian: *J. Am. Chem. Soc. 39,* 2245, 1917.
(13) G. N. Lewis: *J. Am. Chem. Soc. 28,* 158, 1906.
(14) A. A. Noyes and H. Brann: *ibid. 34,* 1016, 1912.
(15) B. Neumann: *Z. phys. Chem. 14,* 193, 1894.
R. Luther and B. Pokorny: *Z. anorg. Ch. 57,* 290, 1908.
N. T. Gordon and F. Weber: *Proc. Trans. Roy. Soc. Can. 19,* III., 26, 1923.
K. Jellinek and H. Gordon: *Z. phys. Chem. 112,* 207, 1924.
A. Brester: *Rec. Trav. Ch.* Pays-Bas, *46,* 328, 1927.
(16) G. N. Lewis and M. Randall: Thermodynamics and the Free Energy of chem. Subst. 329.
(17) R. Fritzke: *Z. f. Elektroch. 30,* 577, 1924.

POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXV. — INCREASED SENSITIVITY OF MICRO-ANALYTICAL ESTIMATIONS BY A COMPENSATION OF CURRENT

by D. ILKOVIC and G. SEMERANO.

In polarographic analysis by means of the dropping mercury kathode the electro-reducible substance is estimated quantitatively by the height of the diffusion current or "wave" it causes on the current-voltage curve. With a galvanometer of sensitivity 6.10^{-9} amp. per *mm* a solution containing 10^{-4} *gr.*-equiv. per litre causes a "wave" 40 *mms* high, with a drop-time of 3 sec.; then a solution 5.10^{-6} n. causes a "wave" 2 *mms* high, which can be still distinguished to serve as indication of the presence of the substance in solution. This is the ordinary limit of the sensitivity of the polarographic method, which may be further increased 3 to 4 times at higher temperatures[1]) and in the reduction of anions, such as NO_3', NO_2', IO_3', BrO_3', about 5 to 8 times. Thus in these special cases the sensitivity reaches 10^{-6} gram-ions per litre, or — expressed in weight, since only ca. 0·2 *cc* are necessary to carry out the electrolysis, — 2.10^{-8} to 2.10^{-9} gram. The solution is, of course, not affected by the electrolysis, which may be repeated any number of times with the same solution.

It would seem perhaps possible that, if still more sensitive galvanometers were used or a greater velocity of dropping applied, the sensitivity of the method should be further increased. However, when great sensitivities are used, a considerable current, steadily rising with the polarizing E. M. F. is obtained, even if the solution is entirely free from atmospheric oxygen or other nobler constituents.

Fig. 1. shows this current, reproduced with various sensitivities of the galvanometer. The prevailing portion of the curve is almost linear, the increase amounting to $1{\cdot}35.10^{-7}$ amp. per volt of the applied E. M. F. P. Herasymenko and J. Šlendyk[2]) explained this current as a "condenser" current necessary to charge the mercury drop to the potential required to counterbalance the applied E. M. F. in the same manner as a condenser is electrostatically charged by a non-electrolytic, i. e. non-faradayic current. This "condenser" current, required to charge the steadily renewed surface of the dropping mercury increases naturally much with the rate of dropping. In our experiments this rate was varied between one and three seconds per drop at zero voltage. At a sensitivity of the order of 10^{-8} amp. per *mm* the increase of current is so great that the "waves" due to electro-reduction of less than 5.10^{-6} *gr.*-ions p. litre become indistinguishable in the steep slope of the curve.

---

[1]) V. Nejedlý, Polarographic studies, Part II., Influence of temperature. *Collection 1*, 319 (1929).

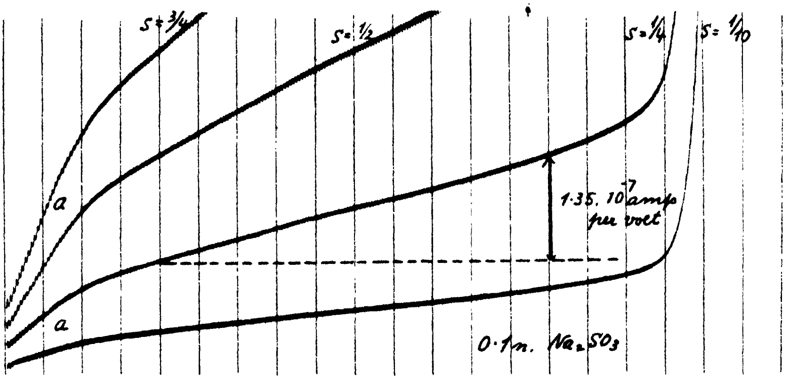


Fig. 1.

Moreover, there is a still steeper portion of the curve at *a* (Fig. 1) which also prevents any further successful increase of sensitivity; this current, occuring at the very beginning of the curve, seems to be due to electro-capillary processes which charge the mercury drop to a more negative potential.

To eliminate these currents, at least partly, the authors have devised the following scheme, shown in Fig. 2.

Here the electrolysing vessel has the kathode connected through the galvanometer, terminals *a b*, resistance in series R_2 and a parallel resistance R_3 to the potentiometric contact-wheel at *c*; the galvanometric terminal *b* is, further, connected through the resistance R_1 to the beginning of the potentiometric wire. To counterbalance the

---

[2]) P. Herasymenko and J. Šlendyk, Wasserstofflüberspannung und Adsorption der Ionen. *Zeitschrift für physikalische Chemie* A, Bd. 149, 123 (1930)

"condenser" current passing from the kathode through a, b to c an equal current has to passes through the galvanometer from R_1, b, a, R_3 to c. Assuming the former to increase linearly with the applied E. M. F. given by the position of contact c, complete compensation of the whole "condenser" current will be effected when an equal current will be branched off automatically by the contact-wheel through R_1, b, a and R_3. The condition thus is that the galvanometer terminals have no difference of potential.

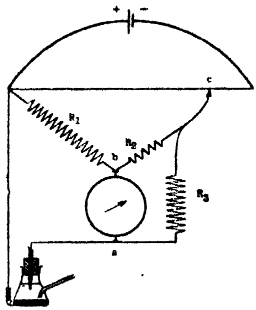


Fig. 2.

This is effected when the drop of potential, E_2, along R_2 is equal to that, E_3, along R_3. The condition then is

$$E_2 = \frac{E \cdot R_2}{R_1 + R_2} = E_3 = I \cdot R_3 = k \cdot E \cdot R_3,$$

or $R_2 = k(R_1 + R_2) \cdot R_3$. The value k has been found equal to $1{\cdot}35 . 10^{-7}$ amp. per volt.

It is evident that two of the resistances may be chosen arbitrarily; for R_2 a small value is most convenient as it does not introduce any drop of potential between the kathode and c; for R_1 a great resistance has to be chosen, as it otherwise would affect the drop of potential across the potentiometric wire especially as R_2 is small. Thus if R_1 be taken 1000 ohm, R_2 10 ohm, $k = 1{\cdot}35 . 10^{-7}$, then

$$R_3 = \frac{R_2}{k(R_1 + R_2)} = \text{ca. } 75.000 \text{ ohm.}$$

This resistance need not be calculated, as it is easily found empirically.

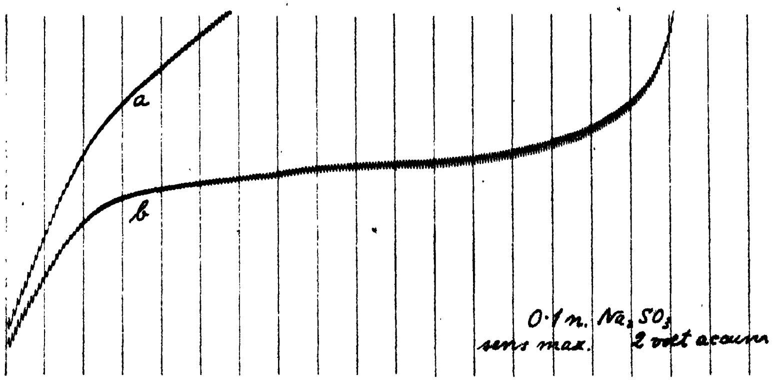


Fig. 3.

Curve a not compensated,
curve b compensated with resistances $R_1 = 1000$, $R_2 = 10$, $R_3 = 80.000$ ohm.

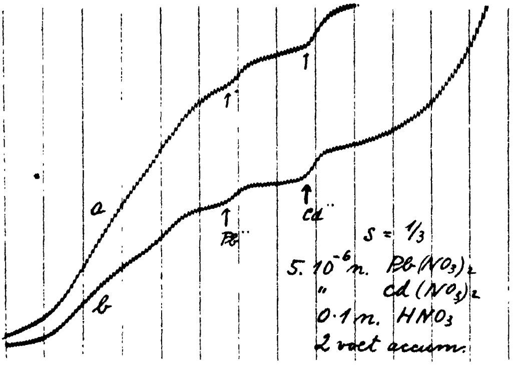


Fig. 4.

Curve *a* not compensated,
curve *b* compensated with $R_1 = 1000$, $R_2 = 10$, $R_3 = 25.000$ ohm.

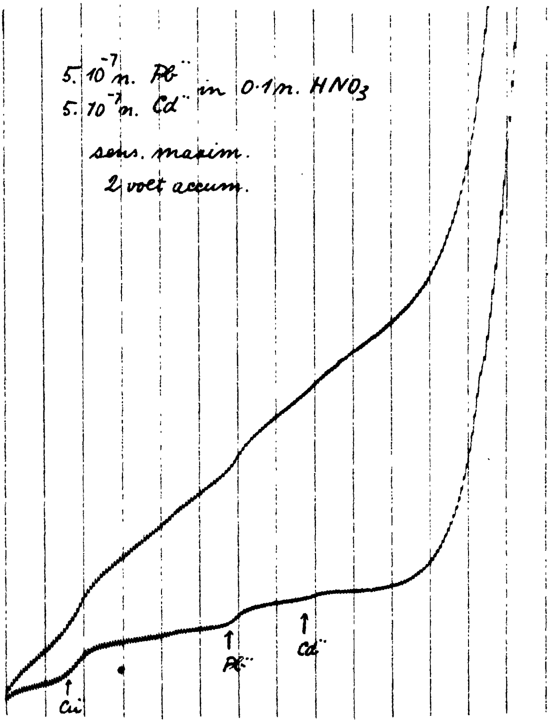


Fig. 5.

Upper curve not compensated,
lower curve compensated with $R_1 = 1000$, $R_2 = 10$, $R_3 = 36.000$ ohm.

In this manner the "condenser" current in Fig. 3 (curve *a*) has been compensated to the form shown in curve *b*. This compensation cannot, of course, be extended to the steep increase of the "electrocapillary" current at the beginning as this does not increase linearly with the applied E. M. F.

Having thus found means to remove the intruding "condenser" current, a further step in the sensitivity of analytical applications could be reached, as illustrated by Figs. 4 and 5.

In Fig. 4 decidedly more distinct "waves" are noticeable on curve *b*, which allow a much more reliable determination of their heights than the waves on the uncompensated curve *a*.

Fig. 5 gives an example of the new limit of sensitivity reached by compensation of the "condenser" current here described. The drop-time here applied was 2 sec.

The traces of 5.10^{-7} gram-equivalents per litre are still distinguishable, which means a ten-fold increase of the sensitivity of the ordinary procedure, i. e. 10^{-9} to 10^{-8} gram in 0·2 *cc* of solution.

The authors are obliged to Professor J. Heyrovský for his suggestions and interest in this work.

Received April 3rd, 1932.

The Physico-chemical Institute,
Charles University, Prague.

Summary.

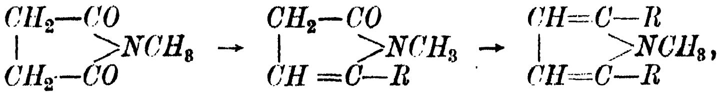
The sensitivity of the polarographic analysis for electro-reducible substances has been increased almost 10 times by the compensation of the "condenser" current, which becomes considerable when large sensitivities of the galvanometer are used and is practically proportional to the applied voltage. The sensitivity thus attained is such that in general $5 . 10^{-7}$ gram-equivalents per litre of reducible substances can be detected, i. e. 10^{-9} to 10^{-8} gram in the 0·2 *cc* necessary for carrying out the electrolysis.

ACTION DU RÉACTIF DE GRIGNARD SUR LES PYRROLONES. SYNTHÈSE GÉNÉRALE DES PYRROLS 1.2.5-TRISUBSTITUÉS

par R. LUKEŠ.

Dès mes premières recherches dans cette série j'ai observé que l'action du réactif de Grignard sur la *N*-méthyl-succinimide (I) fournit, à côté des 1-méthyl-5-alcoyl-pyrrolones-2 (II) comme produits principaux, encore des pyrrols 1.2.5-trisubstitués (III).

Ces derniers ne se forment toutefois qu'en proportion très faible, de sorte qu'on peut ordinairement les déceler uniquement par des réactions colorées.[1]) Supposant que la transformation d'une succinimide *N*-méthylée en une alcoylméthylpyrrolone (II) constitue le premier degré de la synthèse d'un 1-méthyl-2.5-dialcoylpyrrol (III), ainsi que le montre le schéma

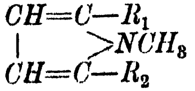


$$\begin{array}{l} CH_2-CO \\ |\qquad\quad >NCH_3 \\ CH_2-CO \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CO \\ |\qquad\quad >NCH_3 \\ CH=C-R \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH=C-R \\ |\qquad\quad >NCH_3, \\ CH=C-R \end{array}$$

I II III

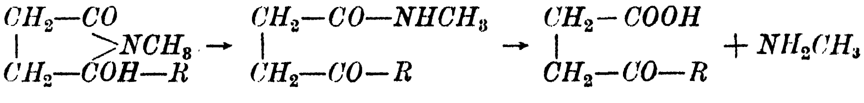
je ne tardai pas à faire agir le réactif de Grignard sur une pyrrolone préparée à l'avance, dans l'espoir d'obtenir ainsi les pyrrols en question avec un rendement plus considérable.

Cette synthèse successive laissait entrevoir, en outre, la possibilité de préparer non seulement les pyrrols symétriques trisubstitués (III), mais encore des pyrrols à radicaux alcoyle différents (IV)



$$\begin{array}{l} CH=C-R_1 \\ |\qquad\quad >NCH_3 \\ CH=C-R_2 \end{array} \qquad IV$$

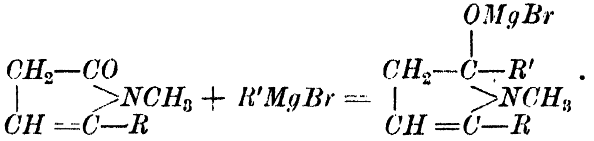
Toutefois, cette deuxième phase de la synthèse est loin de s'accomplir aussi facilement que la première, dans laquelle l'hétérocycle à cinq chaînons du corps initial reste clos pendant toute la synthèse. S'il n'en était pas ainsi, il serait possible d'isoler du mélange réactionnel soit la méthylamide respective de l'acide cétonique (VI), soit cet acide même (VII). Le premier de ces produits prendrait naissance déjà par simple transposition de la pyrrolidone hydroxylée formée primitivement, le second par saponification du premier, comme le fait voir le schéma:



V VI VII

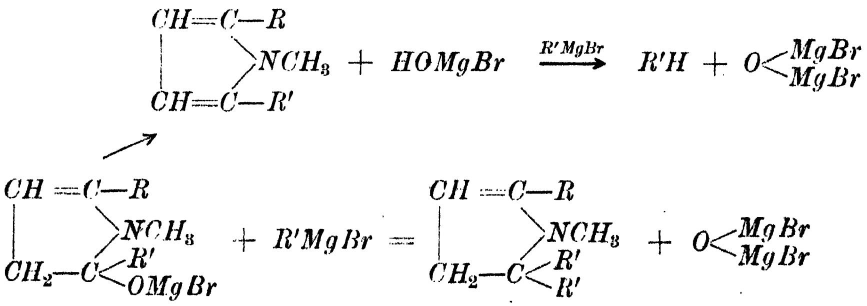
Toutefois, je n'ai pu déceler parmi les produits réactionnels de la préparation des pyrrolones ni l'un ni l'autre corps.

Il en est autrement dans l'action du réactif de Grignard sur les pyrrolones. Ici encore, j'admets comme produit primaire une Δ_2-pyrroline hydroxylée, dont le dérivé magnésylé se forme suivant l'équation



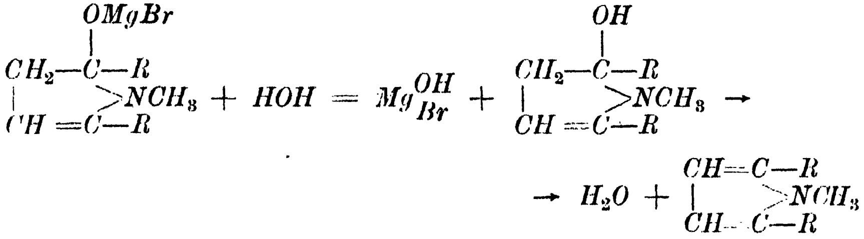
Ce produit d'addition peut subir des transformations ultérieures, et cela soit en milieu éthéré avant la décomposition par l'eau, soit seulement lors de cette décomposition.

Dans le premier cas, c'est-à-dire en milieu éthéré avant l'action de l'eau, deux réactions ont lieu parallèlement: il y a soit détachement de $HOMgBr$ avec formation d'un pyrrole 1.2.5-trisubstitué qui fait passer une autre molécule de magnésien à l'état de l'hydrocarbure correspondant, ou bien le produit additionnel réagit avec cette deuxième molécule de magnésien par substitution, ce qui donne une Δ_2-pyrroline tétrasubstituée. Les deux réactions se laissent illustrer par les schémas suivants:



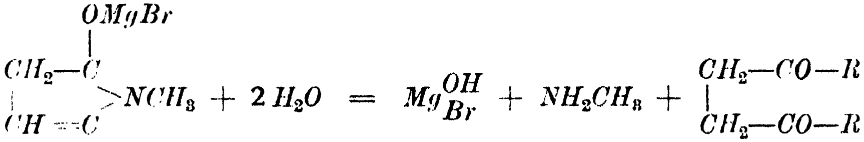
On voit que dans ce cas il s'agit de réactions analogues à l'action du réactif de Grignard sur la N-méthylpyrrolidone, où naissent, ainsi que je l'ai signalé en temps et lieu,[2]) soit des Δ_2-pyrrolines à côté des hydrocarbures, soit des pyrrolidines trisubstituées.

Dans le deuxième cas, c'est-à-dire quand le composé additionnel persiste inaltéré jusqu'à la décomposition par l'eau, il se forme soit un pyrrol trisubstitué soit une γ-dicétone:



$$\begin{array}{l} \overset{\displaystyle OMgBr}{\overset{|}{CH_2-C-R}} \\ |\qquad\quad >NCH_3 \\ CH=C-R \end{array} + HOH = Mg\begin{matrix} OH \\ Br \end{matrix} + \begin{array}{l} \overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH_2-C-R}} \\ |\qquad\quad >NCH_3 \\ CH=C-R \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2O + \begin{array}{l} CH=C-R \\ |\qquad\quad >NCH_3 \\ CH=C-R \end{array}$$



$$\begin{array}{l} \overset{\displaystyle OMgBr}{\overset{|}{CH_2-C}} \\ |\qquad\quad >NCH_3 \\ CH=C \end{array} + 2\,H_2O = Mg\begin{matrix} OH \\ Br \end{matrix} + NH_2CH_3 + \begin{array}{l} CH_2-CO-R \\ | \\ CH_2-CO-R \end{array}$$

Le fait que le pyrrol trisubstitué se forme partiellement déjà avant la décomposition par l'eau, découle du dégagement d'éthane observé lors de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur la méthyléthylpyrrolone. Qu'il prend d'ailleurs naissance également pendant le dédoublement par l'eau, résulte des considérations suivantes: si la totalité du pyrrol se formait avant l'action de l'eau, cette action ne pourrait jamais donner de dicétone, car, une fois formé, le pyrrol ne subit aucune scission dans les conditions où se fait la décomposition par l'eau du produit d'addition.

Dans le travail présent, je communique les premiers résultats des synthèses exécutées dans la direction indiquée. J'ai soumis la 1.5-diméthylpyrrolone-2 à l'action du bromure de méthylmagnésium, la 1-méthyl-5-éthyl-pyrrolone-2 à l'action respectivement du bromure de méthyl-, d'éthyl-, et de benzyl-magnésium, et, enfin, la 1-méthyl-5-benzylpyrrolone à l'action des trois réactifs en question. Comme produits du degré de saturation pyrrolique j'ai obtenu, d'une part, le 1.2.5-triméthylpyrrol déjà connu, d'autre part, des pyrrols nouveaux, à savoir le 1.2-diméthyl-5-éthylpyrrol, le 1-méthyl-2.5-diéthylpyrrol, le 1-méthyl-2-éthyl-5-benzylpyrrol, le 1.2-diméthyl-5-benzylpyrrol, et, enfin, le 1-méthyl-2.5-dibenzylpyrrol. Le 1-méthyl-2-éthyl-5-benzylpyrrol a donc été obtenu par les deux voies possibles. La dicétone a été saisie d'une manière sûre lors de la réaction de la 1-méthyl-5-éthylpyrrolone avec le bromure d'éthyl- ou de benzyl-magnésium, et de la 1-méthyl-5-benzylpyrrolone avec le bromure d'éthylmagnésium.

Parmi les pyrrolines Δ_2 j'ai pu isoler du mélange réactionnel la 1-méthyl-2.5.5-triéthyl-Δ_2-pyrroline telle quelle, la 1.5.5-triméthyl-2-benzyl-Δ_2-pyrroline sous forme de son perchlorate cristallisé. Il est hors de doute que de telles pyrrolines prennent également naissance dans les autres synthèses citées, mais leur isolement est pénible et ne réussit que dans le cas où l'on opère sur une quantité suffisante de matière première et que le magnésien employé ne renferme pas un excès d'halogénure d'alcoyle.

Comme il a été signalé plus haut, ces synthèses donnent également lieu à la formation de γ-dicétones. Leur proportion varie avec la nature du radical introduit et le mode opératoire.

C'est ainsi que lors de la préparation du 1-méthyl-2.5-diéthylpyrrol, où le composé additionnel de la 1-méthyl-5-éthylpyrrolone et du bromure d'éthylmagnésium a été décomposé par l'acide sulfurique, on obtenait constamment un produit dont la teneur en azote dénotait 80% de dicétone et 20% seulement de pyrrol. Il en était de même dans la préparation du 1-méthyl-2-éthyl-5-benzylpyrrol tant que la décomposition a été opérée au moyen d'acide sulfurique. L'ordre suivi dans l'introduction dans le noyau pyrrolique des groupes substituants était ici sans influence. Si, toutefois, toujours dans le même cas, la décomposition a été effectuée soit simplement par l'eau, soit par une solution de chlorure d'ammonium ou une solution d'hydrochlorure de méthylamine renfermant de la méthylamine libre, le rendement en dicétone était nul. Il en était de même lors de la préparation du 1.2-diméthyl-5-éthylpyrrol et du 1.2-diméthyl-5-benzylpyrrol. La séparation des dicétones d'avec les pyrrols correspondants n'est régulièrement que pénible. En face de ces mélanges, je me bornais ordinairement à constater la présence de la dicétone au moyen de la semicarbazide, après quoi j'ai chauffé le tout avec une solution alcoolique de méthylamine pour obtenir le pyrrol. Spécialement dans le cas du 1-méthyl-2.5-diéthylpyrrol j'obtenais un mélange de celui-ci avec le dipropionyl-éthane, et qui distillait très nettement entre 2 et 3°.

Les données expérimentales que j'ai pu rassembler jusqu'ici ne sont pas assez nombreuses pour qu'on puisse en déduire les meilleures conditions pour la préparation des pyrrols ou des dicétones. Je me propose toutefois de poursuivre mes recherches dans cette direction.

Partie expérimentale.

1.5-Diméthylpyrrolone-2 et bromure de méthylmagnésium.

Dans le magnésien obtenu à partir de 12 *gr* de magnésium, 300 *cc* d'éther et la quantité nécessaire de bromure de méthyle gazeux, a été versé goutte à goutte une solution éthérée de 50 *gr* de diméthylpyrrolone. Après un repos de quelques heures, le mélange a été décomposé par de la glace et de l'acide sulfurique, la couche éthérée a été séparée, la couche aqueuse a été épuisée à l'éther. Le solvant des solutions éthérées réunies a été chassé par distillation. Le résidu a été distillé dans le vide; pendant cette opération la température s'est élevée jusqu'à 160°, mais lors de la redistillation tout passait entre 80 et 90°. Le produit ainsi obtenu a été chauffé pendant 3 heures à 160° avec une solution alcoolique de méthylamine.

Après dilution avec H_2O, le produit a été épuisé à l'éther, et la solution éthérée a été lavée à l'eau jusqu'à complète élimination de la méthylamine. Après dessiccation et écartement de l'éther, le résidu a été distillé sous pression réduite. Le point d'ébullition était entre 55 et 56° (non corr.) sous 9 *mm* de mercure.

Analyse:

Substance: 0·1788 *gr*, 0·2606 *gr*; CO_2 0·5046 *gr*, H_2O 0·1642 *gr*, N_2 29·65 *cc* (742 *mm*, 18°).

$C_7H_{11}N$ (109·1): Calculé C 77·0%, H 10·2%, N 12·8%.
Trouvé C 77·0%, H 10·3%, N 12·7%.

Note. — Cette préparation est une de mes premières synthèses de pyrrols. Je n'y ai pas encore poursuivi les produits secondaires. Faute de substance je n'ai pu la répéter jusqu'à présent.

1-Méthyl-éthylpyrrolone-2 et bromure de méthylmagnésium.

Le réactif de Grignard a été préparé par introduction de bromure de méthyle dans un mélange de 36 *gr* de magnésium et 750 *cc* d'éther absolu. Après que le métal fût entré en solution, on maintenait le liquide pendant quelque temps au bain-marie, après quoi une faible partie d'éther a été chassée par distillation en vue d'éliminer autant que possible le bromure de méthyle. Le liquide restant a été additionné de 62 *gr* de méthyléthylpyrrolone en solution éthérée. Au bout de plusieurs jours, le produit a été traité par H_2O et distillé dans un courant de vapeur d'eau aussi longtemps que le distillat donnait la réaction colorée du copeau de bois. La couche éthérée du distillat a été débarrassée de son solvant par distillation, le résidu a été soumis à un fractionnement sous pression réduite. La portion principale passa à 85°. Une prise d'essai de ce produit ne fournit pas de semicarbazone sous l'action de l'acétate de semicarbazide, ce qui montre que le mode opératoire signalé plus haut n'engendre pas une proportion sensible de dicétone. Malgré cela, le produit brut a été chauffé, comme dans le cas précédent, avec de la méthylamine. Le produit purifié distillait entre 186 et 187° (corr.) sous 761 *mm* de mercure. Le rendement était de 38 % du rendement théorique.

Analyse :

Substance 0·1940 *gr*, 6·008 *mgr*; CO_2 0·5566 *gr*, H_2O 0·1844 *gr*, N_2 0·608 *cc* (752·6 *mm*, 23°).

$C_8H_{13}N$ (123·1): Calculé C 78·0 %, H 10·6 %, N 11·4 %.
Trouvé C 78·2 %, H 10·6 %, N 11·6 %.

Note. — La technique ci-dessus conduit le plus rapidement à un pyrrol très pur, presque exempt de dicétone.

1-Méthyl-5-éthylpyrrolone-2 et bromure d'éthylmagnésium.

Parmi les diverses préparations faites je n'en citerai qu'une seule: Une solution éthérée de 125 *gr* de méthyléthylpyrrolone a été introduite par gouttes dans le réactif obtenu à partir de 220 *gr* de bromure d'éthyle dans 1 litre d'éther. Le gaz qui s'échappait a pu être reconnu comme de l'éthane. Après un repos de 48 heures, la décomposition a été opérée au moyen de 1 *kg* de glace et de 100 *gr* d'acide sulfurique concentré. La couche aqueuse a été épuisée plusieurs fois à l'éther, et les extraits ont été réunis à la couche éthérée principale. Après élimination de l'éther par distillation, il restait environ 50 *gr* d'un liquide composé (comme il a été constaté plus tard) de 1-méthyl-2.5-pyrrol et de dipropionyléthane.

La couche aqueuse a été distillée dans un courant de vapeur d'eau, ce qui fit passer une huile; le distillat aqueux donnait un précipité avec l'acétate de semicarbazide. La distillation a été prolongée aussi longtemps que cette dernière réaction était positive. Les portions huileuses du distillat ont été séparées, et la couche aqueuse a été saturée de potasse carbonatée, ce qui sépara une huile qui se prenait immédiatement en cristaux. Ce produit cristallisé a pu être reconnu, plus tard, comme étant du dipropionyléthane.

Le contenu du ballon distillatoire a été sursaturé de baryte caustique, puis distillé de nouveau dans un courant de vapeur d'eau. Au début, on voyait passer une quantité considérable de méthylamine, plus tard une substance huileuse distillait. Ce dernier distillat alcalin a été acidulé par HCl et évaporé à sec.

Ce qui restait dans le ballon distillatoire a été séparé par filtration de l'hydroxyde de magnésium, le baryum a été éliminé par H_2SO_4, l'acide bromhydrique par Cu_2O; l'excès d'acide sulfurique a été écarté par $PbCO_3$, le plomb, enfin, par l'hydrogène sulfuré. L'évaporation de la solution n'a fourni qu'un résidu minime, complètement négligeable. Il en résulte 1. que la pyrrolone a dû entrer entièrement en réaction, car autrement on aurait trouvé de l'acide homolévulique, 2. que la fixation de l'organomagnésien n'a pu s'accomplir de façon asymétrique, ce qui aurait conduit à la 1-méthyl-5.5-diéthylpyrrolidone-2.

Les produits de réaction ont donc été divisés en:

1. un mélange huileux de dipropionyléthane et de méthyldiéthylpyrrol, et qui a été transformé en méthyldiéthylpyrrol,
2. dipropionyléthane cristallisé,
3. un mélange d'hydrochlorures des constituants basiques.

1-Méthyl-2.5-diéthylpyrrol.

Le mélange sub 1. a été chauffé pendant quelques heures à 160—170° avec un excès de solution alcoolique de méthylamine. Par le procédé habituel on a obtenu un produit distillant entre 89·0 et 89·2° (corr.) sous 13 *mm* de mercure, et à 201°—202° sous la pression de 739 *mm*.

Analyse:

Substance: 0·2102 *gr*; 7·606 *mgr*; CO_2 0·6050 *gr*; H_2O 0·2054 *gr*; N_2 0·698 *cc* (744 *mm*, 23°).

$C_9H_{15}N$ (137·1): Calculé C 78·8%, H 11·0%, N 10·2%.
Trouvé C 78·5%, H 10·9%, N 10·3%.

1-Méthyl-2.5.5-triéthyl-Δ_2-pyrroline.

Le mélange d'hydrochlorures sub 3. a été décomposé par de l'alcali concentré et épuisé à l'éther. La solution étherée a été lavée à l'eau jusqu'à réaction alcaline négative, puis débarrassée de son solvant par distillation. La base résiduelle bouillait à 116° (non corr.) sous 10 *mm* de mercure.

Analyse:

Substance: 8·428 *mgr*; N_2 0·613 *cc* (747 *mm*, 22°).

$C_{11}H_{21}N$ (167·2): Calculé N 8·4%.
Trouvé N 8·3%.

Dipropionyléthane.

Le produit cristallisé sub 2. a été pressé sur une assiette poreuse, puis cristallisé dans l'éther de pétrole. Desséché dans le vide, il présentait le point de fusion de 35°. Conservé pendant un temps prolongé en vase clos, il sublime, et le sublimé fond un peu plus haut que la substance initiale, c'est-à-dire entre 35 et 36°. Blaise[8]) avait trouvé son point de fusion à 35°.

Le corps donne une disemicarbazone qui toutefois n'a pu être obtenue à l'état pur: c'était constamment un mélange renfermant un corps moins riche en azote. Il fondait à 213° et se laissait recristalliser dans l'acide acétique dilué, toutefois sans que son point de fusion change et sa pureté augmente. Il régénérait assez facilement le dipropionylméthane; pour cela, il a suffi de le faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique à 8°/₀ jusqu'à complète dissolution, de distiller partiellement et de saturer le distillat de potasse carbonatée: la dicétone se sépara à l'état cristallisé.

Note. — Ce mode de préparer le méthyldiéthylpyrrol, le dipropionyléthane et la méthyltriéthylpyrroline est il est vrai lent, mais il donne les meilleurs rendements observés jusqu'à présent.

1-Méthyl-5-éthylpyrrolone-2 et chlorure de benzylmagnésium.

Dans le réactif (3 mol.) préparé de la manière habituelle à partir du chlorure de benzyle, du magnésium et de l'éther, on a versé par gouttes la méthyléthylpyrrolone (1 mol.). Après 1 jour de repos, la décomposition a été opérée par de la glace et de l'acide chlorhydrique (1 mol. et demie). La couche éthérée a été débarrassée de son solvant par distillation, puis soumise à un fractionnement. La température montait de façon continue de 142 à 190° sous 10 *mm* de mercure. Lors de la redistillation 3 fractions ont été recueillies: la première jusqu'à 165°, la deuxième de 162 à 172°, la troisième de 172° au-delà. La première fraction sépara par refroidissement abondamment du dibenzyle; l'eau mère après ce produit a été réunie à la fraction de cœur, puis distillée de nouveau afin d'obtenir le maximum de fraction à point d'ébullition élevé. Cette dernière a été soumise à l'analyse.

Analyse:

Substance: 0·1861 *gr*; 8·717 *mgr*; CO_2 0·5364 *gr*; H_2O 0·1384 *gr*; N_2 0·155 *cc* (741 *mm*, 23°).

$C_{14}H_{17}N$ (199·2): Calculé C 84·4°/₀, H 8·6°/₀, N 7·0°/₀.

$C_{18}H_{16}O_2$ (204·1): Calculé C 76·4°/₀, H 7·9°/₀, O 16·1°/₀.

Trouvé C 78·6°/₀, H 8·3°/₀, O 11·1°/₀, N 2·0°/₀.

Cette analyse permet de calculer que la fraction en question renferme $29^0/_0$ de pyrrol à côté de $71^0/_0$ de dicétone. En effet, elle donne un précipité abondant de dérivé semicarbazidique. On l'a chauffé à 160—170° avec de la méthylamine alcoolique, et le pyrrol a été isolé comme dans le cas précédent. Lors de la redistillation le point d'ébullition a été trouvé à 162° sous 10 *mm* (non corr.). Cette température met en évidence que dans le mélange primitif le pyrrol passe entre le dibenzyle et la dicétone et que la distillation fractionnée ne saurait le fournir à l'état pur. En effet, une portion assez considérable de cette fraction de cœur ne se laissait pas traiter d'une manière rationnelle.

Analyse:

Substance: 0·1940 *gr*; 11·683 *mgr*; CO_2 0·6014 *gr*; H_2O 0·1530 *gr*; N_2 0·697 *cc* (740 *mm*, 20°).

$C_{14}H_{17}N$ (199·2): Calculé C $84{\cdot}4^0/_0$, H $8{\cdot}6^0/_0$, N $7{\cdot}0^0/_0$.
Trouvé C $84{\cdot}5^0/_0$, H $8{\cdot}8^0/_0$, N $6{\cdot}8^0/_0$.

Note. — Cette préparation ne convient pas à l'obtention du méthyléthylbenzylpyrrol, parce que la séparation d'avec le dibenzyle formé simultanément est très pénible. Le même pyrrol se forme aussi dans l'action du bromure d'éthylmagnésium sur la méthylbenzylpyrrolone.

1-Méthyl-5-benzylpyrrolone-2 et bromure de méthylmagnésium.

3 mol. de magnésien ont été additionnées d'une solution benzénique de méthylbenzylpyrrolone. Après quelques jours de repos, le produit a été traité par l'eau, puis distillé dans un courant de vapeur d'eau. De la couche éthérée on a pu isoler le pyrrol presque exempt de dicétone (il ne donnait pas de précipité avec l'acétate de semicarbazide). Le rendement ne dépassait pas $19^0/_0$ du rendement calculé, tout le reste s'est converti en goudrons, à ce qu'il paraît sous l'influence de l'alcalinité de la magnésie. Au bout de quelques jours, le produit brut sépara de petits cristaux qui ont été essorés et recristallisés dans l'éther de pétrole, ce qui a donné de gros cristaux ayant jusqu'à 1 *cm* de diamètre et fondant entre 50 et 51°.

Analyse:

Substance: 0·2428 *gr*; 10·349 *mgr*; CO_2 0·7506 *gr*; H_2O 0·1780 *gr*; N_2 0·681 *cc* (733 *mm*, 19·5°).

$C_{18}H_{15}N$ (185·1): Calculé C $84{\cdot}3^0/_0$, H $8{\cdot}2^0/_0$, N $7{\cdot}6^0/_0$.
Trouvé C $84{\cdot}3^0/_0$, H $8{\cdot}2^0/_0$, N $7{\cdot}4^0/_0$.

Les eaux mères ont été agitées avec de l'acide chlorhydrique, la solution acide a été débarrassée des impuretés huileuses au moyen d'éther, puis alcalinisée. L'huile séparée a été reprise dans l'éther et agitée avec de l'acide perchlorique à 5⁰/₀ environ. A la surface de contact de l'éther et de l'acide il se sépara une huile dense de perchlorate de bases organiques, et, après quelque temps, de menus cristaux. Ils ont été étendus sur de la porcelaine dégourdie, puis recristallisés dans l'alcool, et fondaient alors constamment à 188⁰. La teneur en azote fait voir qu'on est en présence d'un perchlorate de 1.2.2-triméthyl-1.5-benzyl-Δ_2-pyrroline.

Analyse:

Substance: 8·124 *mgr*; N_2 0·340 *cc* (745 *mm*, 18·5⁰).

$C_{14}H_{19}N.HClO_4$ (301·6): Calculé N 4·6⁰/₀.

Trouvé N 4·7⁰/₀.

1-Méthyl-5-benzylpyrrolone et bromure d'éthylmagnésium.

Préparation I. — Une solution préparée de la manière habituelle à partir de 32·7 *gr* de bromure d'éthyle, de 7·2 *gr* de magnésium et de 150 *cc* d'éther absolu a été additionnée par gouttes de 18·7 *gr* de méthylbenzylpyrrolone dissoute dans 100 *cc* d'éther. Après quelques jours, la décomposition a été opérée par de la glace et de l'acide chlorhydrique. La couche éthérée a fourni une huile bouillant constamment à 182⁰ (non corr.) sous 13 *mm* de mercure. Malgré cela, l'analyse élémentaire montra qu'on était en présence d'une dicétone impure, ce qui fut corroboré par le fait que l'huile ne donnait pas seulement les réactions du pyrrol mais encore la réaction des dicétones avec l'acétate de semicarbazide (précipité cristallin).

Analyse:

Substance: 0·2522 *gr*; CO_2 0·7146 *gr*; H_2O 0·1864 *gr*.

$C_{13}H_{16}O_2$ (204·1): Calculé C 76·4⁰/₀, H 7·9⁰/₀.

Trouvé C 77·3⁰/₀, H 8·3⁰/₀.

Il résulte de cette analyse que le corps analysé renferme de 10 à 15⁰/₀ de pyrrol; le reste est la dicétone.

Préparation II. — Elle a été effectuée de la manière décrite plus haut jusqu'à la décomposition par l'eau. Ici, le dédoublement a été opéré par de la glace, de l'hydrochlorure de méthylamine et un peu de méthylamine libre. Vu que dans cette solution la magnésie formée dans le dédoublement est insoluble, on a dû renoncer à la séparation des deux couches et distiller le tout dans un courant de vapeur d'eau. A mesure que la méthylamine était entraînée, l'hydroxyde de magnésium entrait en solution. Au début, c'est l'éther qui passait, plus tard, l'eau renfermant des gouttes huileuses. Ces portions aqueuses ont été agitées successivement avec le dit éther. Dans cette opération l'eau cède l'huile à l'éther, et, en même temps, ôte à celui-ci la méthylamine, de sorte qu'on finit par obtenir une solution neutre du pyrrol voulu. Après dessiccation et écartement de l'éther par distillation, le résidu a été distillé dans le vide. Le produit passait entre 161 et 162° (corr.) sous 10 *mm* de mercure. Rendement: 50% environ du rendement théorique.

Analyse:

Substance: 0·2139 *gr*, 12·637 *mgr*; CO_2 0·6602 *gr*, H_2O 0·1683 *gr*, N_2 0·793 *cc* (755·6 *mm*, 21·5°).

$C_{14}H_{17}N$ (199·2): Calculé C 84·4%, H 8·6%, N 7·0%.
Trouvé C 84·2%, H 8·8%, N 7·2%.

1-Méthyl-5-benzylpyrrolone et chlorure de benzylmagnésium.

Deux préparations ont été faites qui ne différaient entre elles que par le mode de décomposition du produit additionnel: dans l'un des deux cas elle a été opérée par de la glace et du chlorure d'ammonium, dans l'autre, par de l'eau acidulée par de l'acide acétique. Le résultat était le même, ni dans l'un ni dans l'autre cas on n'a pu déceler la dicétone en question.

Le réactif organomagnésien a été préparé à partir de 4·8 *gr* de magnésium, 25·2 *gr* de chlorure de benzyle et 100 *cc* d'éther. Il a été additionné de 18·7 *gr* de pyrrolone en solution benzénique. Au bout de 24 heures, le produit a été décomposé par 500 *cc* d'eau et 15 *gr* d'acide acétique. La couche benzéno-éthérée a été séchée, puis neutralisée par K_2CO_3 en poudre. Les solvants ont été chassés par distillation, le résidu a été distillé avec la vapeur d'eau aussi longtemps que l'on voyait passer du dibenzyle. Le résidu dans le ballon distillatoire formait, après refroidissement, des résines parsemées de cristaux. Ces derniers ont été isolés sur une assiette poreuse, puis recristallisés plusieurs fois dans l'alcool. Après cette opération, ils pesaient 11 grammes (sans compter la portion restée dans les eaux mères). Les eaux mères, comme aussi les résines, ont été traitées par l'acétate de semicarbazide, toutefois sans résultat positif. Dans les solutions aqueuses on n'a pas trouvé, non plus, de méthylamine. Cela permet donc de conclure à l'absence de la dicétone. Le 1-méthyl-2.5-dibenzylpyrrol obtenu fond constamment entre 92 et 93°.

Analyse:

Substance: 0·1466 *gr*, 11·836 *mgr*; CO_2 0·4700 *gr*, H_2O 0·0996 *gr*; N_2 0·573 *cc* (745 *mm*, 22°).

$C_{19}H_{19}N$ (261·2): Calculé C 87·3%, H 7·3%, N 5·4%.
Trouvé C 87·4%, H 7·6%, N 5·5%.

Institut de Chimie organique
à l'École Polytechnique tchèque de Prague
(Tchécoslovaquie).

Vychází měsíčně. — Odpovědní redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský.
Tiskne »Politika« v Praze. Novinová sazba povolena ředitelstvím pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929.

COLLECTION

DES TRAVAUX CHIMIQUES DE TCHÉCOSLOVAQUIE

OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL COMMUNICATIONS

RÉDIGÉE ET PUBLIÉE PAR

EDITED AND PUBLISHED BY

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ

SOUS LE PATRONAGE DE LA

UNDER THE PATRONAGE OF THE

REGIA
SOCIETAS SCIENTIARUM BOHEMICA

1932

ANNÉE IV YEAR

No. 5

MAI

MAY

PRAGUE
Tiskárna »Politika«

PUBLICATION MENSUELLE
SUBVENTIONNÉE PAR LE MINISTÈRE
DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE DE LA
RÉPUBLIQUE TCHÉCOSLOVAQUE.

PUBLISHED MONTHLY
WITH THE AID OF THE
BOARD OF EDUCATION OF THE
CZECHOSLOVAK REPUBLIC.

TABLE DES MATIÈRES: - CONTENTS:

J. V. DUBSKÝ et A. LANGER: Composés complexes du cobalt avec la diphényl-éthylènediamine . . . . p. *193*

J. BABOROVSKÝ, O. VIKTORIN and A. WAGNER: The hydration of some ions in 0·1-molar solutions . . . p. *200*

V. KUNZL: A linear dependence of energy levels on the valency of elements . . . . p. *213*

E. VOTOČEK et S. MALACHTA: Sur l'acide 6-céto-α-rhamnohexonique . . . . p. *225*

NEW BOOKS: F. BĚHOUNEK and J. HEYROVSKÝ: Úvod do radioaktivity. – GIOVANNI SEMERANO: Il Polarografo, sua teoria e applicazioni. – B. N. MENŠUTKIN: Химия. (Chemistry.). – A. HAMSÍK and O. WAGNER: Chemie lékařská, IV. Biochemie. . . . . p. *233*

ERRATA . . . . p. *238*

LE JOURNAL	THE JOURNAL
COLLECTION	**COLLECTION**
des travaux chimiques de Tchécoslovaquie	of Czechoslovak chemical communications
paraît une fois par mois. Le montant de l'abonnement annuel est fixé à l'équivalent de 26 francs suisses et peut être adressé à l'une des adresses suivantes:	appears monthly; the annual subscription equivalent to 26 Swiss Francs may be sent to one of the following addresses:

DEUTSCHLAND, DANMARK, NORGE, SVERIGE: 21 RM. Otto Harrassowitz, Leipzig C. 1., Querstrasse 14.

FRANCE: 120 Frs, Les Presses Universitaires de France, 49, Boulevard St. Michel, Paris (V.).

GREAT BRITAIN: £ 1, Mr. W. Muller, 26, Hart Street, London W. C. 1.

JAPAN: 11 Yen, Marusen Company, Ltd. 6, Nihonbashi, Tori-Nichome, Tokyo.

UNITED STATES OF AMERICA: $ 5, International Art & Science Book Co., 192 Broadway, New York, N. Y.

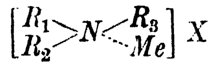
Č. S. R.: 170 Kč, Dr. J. Heyrovský, Prague II, Albertov 2030.
Postal Check No 89.262.

Rédacteurs et éditeurs:	Editors and Publishers:
E. VOTOČEK	**J. HEYROVSKÝ,**
professeur de Chimie organique à l'École Polytechnique tchèque	Professor of Physical Chemistry, Charles' University
Prague II, Trojanova 13.	Prague II, Albertov 2030.
Tchécoslovaquie.	Czechoslovakia.

COMPOSÉS COMPLEXES DU COBALT AVEC LA DIPHÉNYL-ÉTHYLÈNEDIAMINE

par J. V. DUBSKÝ et A. LANGER.

Il y a quelque temps, E. N. Gapon (*Bull. soc. chim.* 1930, [4], *47*, 343—349) publia un travail sur les combinaisons complexes du cobalt avec la diphényl-éthylènediamine. Parti des considérations sur la possibilité de dédoubler les composés à azote asymétrique



$$\left[\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!N\!<\!\begin{matrix}R_3\\ \cdots Me\end{matrix}\right]X$$

cet auteur tâcha de préparer des complexes de cobalt avec la dite diamine. On sait bien qu'en millieu ammoniacal les composés de cobalt bivalent se transforment aisément en composés complexes de cobalt trivalent, très stables ceux-ci. Ce qui frappe toutefois, c'est que M. Gapon prétend avoir réussi à obtenir des composés complexes cobaltiques par oxydation de solutions alcooliques de sels cobalteux, en présence d'acide chlorhydrique plus ou moins concentré, et de diphényl-éthylènediamine, au moyen d'un courant d'air prolongé pendant 5 à 7 heures. Ce qui surprend en outre, c'est qu'il obtient des sels *cis* (violets) dans des solutions fortement acides; quant aux sels *trans*, il suppose les obtenir dans des solutions moins fortement acidulées et cela seulement après recristallisation dans l'alcool. Chez les sels de configuration *cis*, il croit avoir préparé des sels acides bien qu'on ne connaisse de tels sels uniquement pour la forme verte *trans*.

Dans la partie expérimentale de son mémoire, les diverses expériences se trouvent décrites si sommairement qu'elles font nécessairement naître des doutes sur la possibilité des faits signalés. Voilà ce qui nous a déterminé à répéter les expériences en question avec autant de soin que possible. D'après les résultats de notre recherche les indications de M. Gapon sont erronées, par conséquent à rayer de la littérature. Ajoutons d'ailleurs que le mémoire de cet auteur présente un nombre considérable d'erreurs d'impression et autres qui le rendent presque inutilisable.

Partie expérimentale.

La diphényl-éthylènediamine a été préparée selon les indications de Morley*) (*Ber.* 1879, *12,* 1793). Elle a été identifiée par son point de fusion et le microdosage d'azote.

Substance: 8·50 *mgr*, N 0·992 *cc* (18°, 749 *mm*).
$(CH_2NHC_6H_5)_2$: Calculé N 13·21%.
Trouvé N 13·49%.

I. *A*. Essai de préparer le sel $(CH_2NHC_6H_5)_2CoCl_4 . 6\,H_2O$ à partir du $^1/_8$ des quantités indiquées.

A 1·2 *gr* de chlorure de cobalt hexahydraté et 2·2 *gr* de diamine dissous dans 33 *cc* d'alcool on ajouta un mélange de 0·7 *cc* d'acide chlorhydrique concentré et 2·6 *cc* d'eau. Dans la solution bleu vert on fit passer de l'air en chauffant le ballon à reflux au bain-marie. Au bout d'une heure on ajouta encore 6·6 *cc* d'acide chlorhydrique concentré et on prolongea l'introduction de l'air pendant 2 heures et demie. Dans le cristallisoir on obtint un mélange de corps bleu vert et incolores. L'eau mère après essorage sépara des gouttes huileuses bleues incristallisables. Les cristaux incolores furent séparés au moyen de l'eau dans laquelle ils ne sont que peu solubles.

Le filtrat obtenu par dissolution dans l'eau des cristaux bleu vert était de couleur rouge orangé. Il sépara, après un temps prolongé, des cristaux rouges, inorganiques, avec une très faible proportion de matière verte.

B. Essai, effectué avec les quantités indiquées par M. Gapon.

3·6 *gr* de chlorure de cobalt hexahydraté et 6·5 *gr* de diamine furent dissous dans 100 *cc* d'alcool. La solution fut additionnée de 10 *cc* d'acide chlorhydrique dilué (2 *cc* d'acide concentré, 8 *cc* d'eau). La liqueur de couleur rouge de vin, qui se colorait en bleu par chauffage, fut oxydée à chaud par un courant d'air. Au bout d'une demi-heure, elle fut partagée en 2 portions égales.

a) A la première portion on ajouta 10 *cc* d'acide chlorhydrique dilué (2 *cc* d'acide concentré et 8 *cc* d'eau), après quoi on introduisit, à chaud, de l'air pendant 2 heures et demie. Après un temps assez court, le liquide sépara un mélange de corps orangés, rouges et incolores. Le tout fut essoré, puis séché à l'air. Pendant la dessiccation, les cristaux rouge orangé prirent une coloration violette, et le corps incolore commença à s'effleurir (en devenant blanc). Son point de fusion était à 217°. Les eaux mères séparèrent après un temps prolongé une substance rougeâtre qui au contact de l'air se transforma partiellement en un corps violet, fusible à 205°.

---

*) Sous le nom d'éthylène-diphényldiamine.

b) La seconde portion a été additionnée de 10 *cc* d'acide chlorhydrique concentré et la solution rouge violet a été oxydée pendant autres 2 heures et demie. Lors de la filtration à chaud on a pu recueillir une petite quantité de cristaux rougeâtres qui devenaient violets au contact de l'air. Point de fusion: 218°.

Analyse:

Substance: 0·1072 *gr*, $CoSO_4$ 0·0036 *gr*, *Co* 1·27 $^0/_0$.

Les eaux mères refroidies ont séparé une substance cristallisée rouge violet. Essorée, lavée à l'éther et séchée, elle fondait vers 200° et présentait la teneur en cobalt suivante:

Substance: 0·1388 *gr*, $CoSO_4$ 0·0150 *gr*, *Co* 4·11 $^0/_0$.

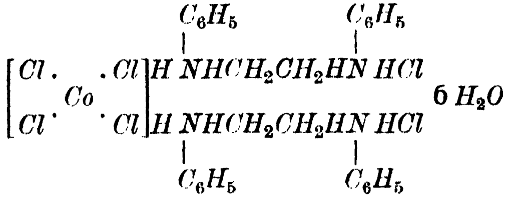
La fraction cristallisée ultérieure était constituée par un mélange d'un corps rouge violet et d'aiguilles bleu vert.

II. *A.* Essai de préparer le sel 1.2 $[\{(CH_2NHC_6H_5)_2\}_2CoCl_2]Cl$ à partir du $^1/_8$ des matières premières.

A 1 *gr* de chlorure hexa-aquocobalteux et 1·7 *gr* de diphényléthylènediamine dissous dans 33 *cc* d'alcool on a ajouté 8·3 *cc* d'acide chlorhydrique concentré. La solution bleu vert a été oxydée à chaud pendant 5 heures. Par refroidissement, il se sépara un mélange d'un corps bleu vert avec une faible proportion d'un corps incolore. Le filtrat de ce mélange a fourni par cristallisation un corps rubis et un corps bleu vert. Le mélange des corps bleu vert et incolore, signalé plus haut, a été séparé par l'eau dans laquelle le corps incolore est insoluble. La solution filtrée a été acidulée par *HCl* concentré, concentrée partiellement par évaporation au bain-marie, puis abandonnée à la cristallisation. Les menus cristaux obtenus ont été recristallisés dans de l'eau acidulée, puis séchés à l'air.

Substance: 0·1053 *gr*, *AgCl* 0·1122 *gr*, *Cl* 26·36 $^0/_0$,
0·1304 *gr*, $CoSO_4$ 0·0244 *gr*, *Co* 7·12 $^0/_0$,
0·1304 *gr*, perte à 110° 0·0232 *gr*, $5H_2O.HCl$ 17·79 $^0/_0$,
0·1679 *gr*, perte à l'air sec 0·0191 *gr*, H_2O 11·38 $^0/_0$,
0·01103 *gr* de substance séchée (à l'air sec) c'est-à-dire,
0·01252 *gr* de substance non séchée, *N* 0·789 *cc*
(19°, 748 *mm*) *N* 7·25 $^0/_0$.

Calculé pour la formule:



$$\left[\begin{array}{ccc|l} Cl. & & .Cl & H\,\overset{C_6H_5}{N}HCH_2CH_2H\overset{C_6H_5}{N}\,HCl \\ & Co & & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad 6\,H_2O \\ Cl^{\cdot} & & ^{\cdot}Cl & H\,\underset{C_6H_5}{N}HCH_2CH_2H\underset{C_6H_5}{N}\,HCl \end{array}\right.$$

Cl 26·33 $^0/_0$.
Co 7·23 $^0/_0$.
N 6·92 $^0/_0$.
$5\,H_2O$ 11·15 $^0/_0$.
$6\,H_2O\,.\,HCl$ 17·88 $^0/_0$.

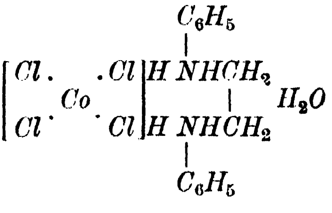
B. Même essai fait avec les quantités entières indiquées par M. Gapon.

Une solution de 3 *gr* de chlorure de cobalt hexahydraté et 5 *gr* de diphényl-éthylènediamine dans 100 *cc* d'alcool a été acidulée par 25 *cc* de HCl concentré. Le liquide bleu d'outre-mer a été oxydé à chaud pendant 5 heures. Il sépara des feuillettes incolores accompagnées d'une faible quantité de cristaux bleu vert. Point de fusion vers 210°.

Les eaux mères fournissent après un temps prolongé de menus cristaux bleu vert dont l'analyse, après dessiccation, a donné les chiffres suivants:

Substance: 0·1031 *gr*, $AgCl$ 0·1362 *gr*, Cl 32·68 $^0/_0$,
0·1105 *gr*, $CoSO_4$ 0·0395 *gr*, Co 13·60 $^0/_0$,
0·1105 *gr*, perte à 100° 0·0049 *gr*, H_2O 4·43 $^0/_0$.

Calculé pour la formule:



$$\left[\begin{array}{ccc|l} Cl. & & .Cl & H\,\overset{C_6H_5}{N}HCH_2 \\ & Co & & \qquad\;\; | \qquad H_2O \\ Cl^{\cdot} & & ^{\cdot}Cl & H\,\underset{C_6H_5}{N}HCH_2 \end{array}\right.$$

Cl 32·76 $^0/_0$.
Co 13·62 $^0/_0$.
H_2O 4·16 $^0/_0$.

III. Essai de préparer le sel 1,2 $[\{(CH_2NHC_6H_5)_2\}_2CoCl_2]Cl$ à partir du $^1/_7$ des quantités indiquées.

1 *gr* de chlorure de cobalt hexahydraté et 1·7 *gr* de diphényl-éthylènediamine dissous dans 43 *cc* d'alcool sont acidulés par addition de 8·6 *cc* d'acide chlorhydrique concentré. La solution bleu vert est oxydé à chaud pendant 2 heures. Le refroidissement du liquide réactionnel sépare un corps verdâtre qu'on essore et qu'on sèche à l'air pendant 24 heures. Point de fusion environ 210°.

Analyse:

Substance: 0·1134 *gr*, $CoSO_4$ 0·0055 *gr*, *Co* 1·84 $^0/_0$.

L'évaporation des eaux mères fournit une masse visqueuse de couleur bleu vert.

IV. *A*. Essai de préparer le sel 1,2 $[\{(CH_2NHC_6H_5)_2\}_2CoCl_2]Cl.HCl.2\,H_2O$ à partir du $^1/_{10}$ des quantités indiquées.

A 1 *gr* de $CoCl_2 . 6\,H_2O$, dissous dans 10 *cc* d'eau, sont ajoutés 1·7 *gr* de $(CH_2NHC_6H_5)_2$ et 5 *cc* de *HCl* concentré. La suspension obtenue est oxydée à chaud pendant 2 heures. Après refroidissement, on trouve de menus cristaux couleur chocolat pâle qu'on essore, lave à l'éther et sèche à l'air.

Substance: 0·1055 *gr*, *AgCl* 0·0936 *gr*, *Cl* 21·95 $^0/_0$.
0·1090 *gr*, $CoSO_4$ 0·0020 *gr*, *Co* 0·69 $^0/_0$,
0·1090 *gr*, perte 100° 0·0169 *gr*, H_2O 15·50 $^0/_0$,
0·1184 *gr*, perte à l'air sec 0·0059 *gr*, H_2O 4·98 $^0/_0$.

Calculé pour $(CH_2NHC_6H_5)_2 . 2\,HCl . 3\,H_2O$:

Cl	$3\,H_2O$	$1\,H_2O$
20·91 $^0/_0$,	15·94 $^0/_0$,	5·31 $^0/_0$.

Les fractions ultérieures du filtrat ne donnent pas de corps définis.

B. Même essai répété avec la quantité entière de matières premières.

A 5 *gr* de $CoCl_2 . 6\,H_2O$ et 8·5 *gr* de diphényl-éthylènediamine dans 30 *cc* d'eau on ajoute 25 *cc* d'acide chlorhydrique concentré, puis on oxyde le tout à chaud pendant 2 heures.

La solution chaude encore est débarrassée par filtration du petit résidu verdâtre, puis abandonnée à la cristallisation. Par refroidissement, elle donne une matière violâtre qui, essorée et séchée à l'air, se met à verdir.

Substance: 0·2270 *gr*, $CoSO_4$ 0·0148 *gr*, *Co* 2·48 $^0/_0$.

Les fractions ultérieures sont constituées par un mélange de corps gris violacé et vert avec une faible quantité d'un corps foncé.

V. *A*. Essai de préparer le sel 1,6 $[\{(CH_2NHC_6H_5)_2\}_2CoCl_2]Cl$ à partir du $^1/_3$ des quantités indiquées.

1 *gr* de chlorure de cobalt hexahydraté et 1·5 *gr* de diphényl-éthylènediamine sont dissous dans 33 *cc* d'eau et 16·6 *cc* d'alcool. Après addition de 33 *cc* d'acide chlorhydrique concentré le liquide rose est oxydé au bain-marie pendant 7 heures. En peu de temps, il se sépare des cristaux faiblement brun violet qu'on recristallise dans l'alcool à 70°/$_0$. Abandonnés à l'air, ces cristaux se mettent à verdir et, après un temps prolongé, se convertissent en une matière gris cendre.

Substance: 0·1657 *gr*, $CoSO_4$ 0·0022 *gr*, Co 0·50°/$_0$.

B. Même essai répété avec les quantités entières de corps initiaux.

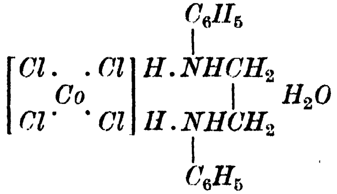
A 3 *gr* de $CoCl_2.6H_2O$ et 4·5 *gr* de diphényl-éthylènediamine (dans le mémoire de M. Gapon figurent par erreur 45 *gr*) on ajoute 100 *cc* d'eau, 50 *cc* d'alcool et 10 *cc* d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est chauffé, puis oxydé pendant 7 heures. Après quelque temps, on voit se séparer des feuillettes faiblement rose violet (p. d. f. 221°) qui, exposées à l'air, deviennent partiellement blancs, partiellement verts. Les eaux mères font déposer, après un temps prolongé, de menus cristaux brun rouge passant entièrement à l'état d'une matière blanc sale (p. d. f. 219°) lors de la dessiccation.

Il résulte de ce que nous venons de dire qu'à l'exception du sel double du chlorure de cobalt avec la diphényl-éthylènediamine nous n'avons pu obtenir les autres composés complexes signalés par M. Gapon. Le dit corps devait se former dans l'essai I, alors qu'en réalité nous l'avons vu naître dans l'essai II *B*. Nous avons d'ailleurs réussi à le préparer même sans oxydation, comme fraction de cœur lors de l'évaporation de la solution de 1 mol. de chlorure de cobalt avec 1 mol. de diphényl-éthylènediamine dans l'acide chlorhydrique concentré. La tétrachloro-cobalto-diphényl-éthylènediamine était de couleur vert bleu foncé, mais ne renfermait dans l'un et l'autre cas qu'une seule molécule d'eau de cristallisation.

Analyse:

Substance: 0·1054 *gr*, $AgCl$ 0·1385 *gr*, Cl 32·51°/$_0$,
0·1033 *gr*, $CoSO_4$ 0·0372 *gr*, Co 13·69°/$_0$,
0·1033 *gr*, pert à 100° 0·0042 *gr*, H_2O 4·07°/$_0$.

Calculé pour:



$$\left[\begin{matrix} Cl. & & .Cl \\ & Co & \\ Cl\cdot & & \cdot Cl \end{matrix}\middle|\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ H.NHCH_2 \\ | \\ H.NHCH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}\right] H_2O$$

Cl	Co	$\pm H_2O$
32·76$^0/_0$,	13·62$^0/_0$,	4·16$^0/_0$.

Pour ce qui concerne les autres corps, qui étaient de couleurs très diverses (grise, brunâtre, rouge violet, bleu clair, jusqu'à verte) on peut conclure par le point de fusion (200—220°) et le pourcentage de cobalt (0·15—4·11$^0/_0$ de Co) qu'on est en présence de chlorhydrates de diphényl-éthylènediamines à teneur variable de chlorure de cobalt.

Le chlorhydrate de diphényl-éthylènediamine pur, préparé par évaporation d'une solution de la base dans l'acide chlorhydrique, était de couleur brun violet pâle, fondait entre 226 et 227° et présentait la composition $(CH_2NHC_6H_5)_2\ 2\,HCl\,.\,H_2O$:

Substance: 0·1275 *gr*, $AgCl$ 0·1202 *gr*, Cl 23·32$^0/_0$,
0·1881 *gr*, H_2O 0·0108 *gr*, H_2O 5·74$^0/_0$.
Calculé: Cl 23·40$^0/_0$, H_2O 5·94$^0/_0$.

Un corps de composition analogue mais de couleur rosâtre a été obtenu par refroidissement d'une solution saturée à chaud de diphényl-éthylènediamine additionnée d'acide chlorhydrique. (P. de f. 215—216°.)

Résumé:

Dans le présent travail on contrôle et critique les indications expérimentales de M. E. N. Gapon (*Bull. soc. chim.* 1930 (4), *47*, 343). On y montre que les composés complexes décrit par cet auteur ne se laissent point préparer suivant ses indications. Ce sont des mélanges de chlorhydrate de diphényl-éthylènediamine avec le chlorure de cobalt ou avec le sel double de ces composants.

Brno, novembre 1930 — juin 1931.

Institut de Chimie analytique de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk à Brno (Tchécoslovaquie).

THE HYDRATION OF SOME IONS IN 0·1-MOLAR SOLUTIONS

by J. BABOROVSKÝ, O. VIKTORIN and A. WAGNER.

It has been shown in a previous communication,[1]) that the electrokinetic potential on a parchment paper membrane is very small (less than 0·2 millivolts, this being the limit of accuracy of measurement). From this it can be concluded that the parchment membrane acquires in contact with pure (redistilled) water and with dilute water solutions of electrolytes a charge so small, that electrokinetic phenomena (especially electro-osmosis) cannot disturb the determination of the so called *electrolytic transport* (of electrolytes as well as of water) in concentrations higher than 0·01-molar, when using this membrane. The same conclusion was reached already by J. Velišek and A. Vašíček,[2]) who measured the electro-osmosis of water solutions of several electrolytes using a kaolin diaphragm and found that it can be disregarded also with kaolin membranes which, according to Remy,[3]) show electro-osmosis to a considerable degree, if only the concentrations are higher than 0·02- to 0·05-molar. Thus it may be rightly inferred that the influence of electro-osmosis must be still less with a parchment membrane which belongs, according to Remy, to slightly electro-osmotic diaphragms.

If it is so, however, it is possible to neglect electro-osmosis also in our experiments on the hydration of ions in 0·1-molar solutions, and to assume that in these experiments also only the electrolytic transport of the electrolytes investigated and that of water is measured. This being taken for granted we can make the same calculation from the experimental data as in the instance of molar solutions.[4]) This is done by solving (by means of determinants) four (or more) equations of the form

$$\xi = (1 - n)\,x - ny,$$

(e. g. the equations for the electrolytic water transport in solutions of two different halogenides of the same two metals), where n is the true transport number of the anion, $(1 - n)$ that of the cation,

x the hydration (in moles) of one gram-equivalent of the cation, y that of the anion and ξ the number of gram-molecules of water transferred owing to the hydration of ions by one faraday of electricity to the cathode (or the so called »electrolytic water transport« to the cathode).

The quantities ξ, n and $(1 - n)$ in 0·1-molar solutions of lithium, sodium and potassium chlorides were measured very precisely by J. Velíšek[5]) and the results can be summarized by folloving equations:

$$\begin{aligned}
&\text{For } KCl: && 4{\cdot}50 = 0{\cdot}550\, x_{K^{\cdot}} - 0{\cdot}450\, y_{Cl'},\\
&\text{For } NaCl: && 6{\cdot}84 = 0{\cdot}464\, x_{Na^{\cdot}} - 0{\cdot}536\, y_{Cl'},\\
&\text{For } LiCl: && 8{\cdot}44 = 0{\cdot}406\, x_{Li^{\cdot}} - 0{\cdot}594\, y_{Cl'}.
\end{aligned}$$

The same data for 0·1-molar solutions of the bromides of the metals named were obtained by O. Viktorin by a method described previously,[6]) the results of which are given in Tables I. to V. The silver cathodes used in these measurements were covered (electrolytically) by silver bromide and dried at 90° to 100° C up to a constant weight. A coating of silver bromide dried at such comparatively low temperatures adheres well to the (silver) electrode and does not fall off, though it clings less firmly to it than a coating of silver chloride formed in the same manner. The results obtained are expressed by following equations:

$$\begin{aligned}
&\text{For } KBr: && 4{\cdot}32 = 0{\cdot}582\, x_{K^{\cdot}} - 0{\cdot}418\, y_{Br'},\\
&\text{For } NaBr: && 6{\cdot}00 = 0{\cdot}486\, x_{Na^{\cdot}} - 0{\cdot}514\, y_{Br'},\\
&\text{For } LiBr: && 8{\cdot}15 = 0{\cdot}401\, x_{Li^{\cdot}} - 0{\cdot}599\, y_{Br'}.
\end{aligned}$$

From these values the hydrations of the ions considered in 0·1-molar solutions were calculated as given below:

$$\begin{aligned}
x_{Li^{\cdot}} &= 62 \text{ mol. } H_2O & y_{Cl'} &= 26{\cdot}6 \text{ mol. } H_2O,\\
x_{Na^{\cdot}} &= 44{\cdot}5 \text{ mol. } H_2O & y_{Br'} &= 29{\cdot}6 \text{ mol. } H_2O.\\
x_{K^{\cdot}} &= 29{\cdot}3 \text{ mol. } H_2O
\end{aligned}$$

Because the determination of the quantities ξ and $(1 - n)$ is less reliable in 0·1-molar solutions than in molar ones, A. Wagner has made control measurements*) on 0·1-molar solutions of potassium and sodium bromide. His mean values are in good accord with the values given previously, as is seen from the following survey:

---

*) The aim of this control was to ascertain the errors due to personal equations of two independently working observers in performing certain delicate operations (e. g. in wiping off and covering the membranes, etc.).

	ξ	$(1-n)$	ξ	$(1-n)$
	according to Viktorin		according to Wagner	
KBr	4·32	0·582	4·64	0·582
NaBr	6·00	0·486	6·43	0·498.

Notwithstanding this, when these values of Wagner were combined with those of Velíšek for potassium and sodium chloride, it was not possible to calculate in the way described the hydrations of the ions $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, Cl' and Br', because the calculated hydrations came out with negative signs which evidently has no physical meaning. It is thus apparent that the determination of the quantities ξ and $(1-n)$ must be made with the highest precision attainable, and it is to be hoped that a sufficient increase of this precision would somewhat lower the hydrations of the ions considered as given above.

When the mean of Viktorin's and Wagner's values for ξ and $(1-n)$ in 0·1-molar solutions of potassium and sodium bromi was combined with Velíšek's values for potassium and sodium chloride solutions of the same concentration, much higher hydrations of the ions mentioned were calculated:

$$x_K = 63{\cdot}5 \text{ mol. } H_2O \qquad y_{Cl'} = 67{\cdot}5 \text{ mol. } H_2O$$
$$x_{Na^{\cdot}} = 91{\cdot}7 \text{ mol. } H_2O \qquad y_{Br'} = 77{\cdot}6 \text{ mol. } H_2O.$$

From this it is evident, how very sensitive these values are to the slightest errors made in determining the quantities ξ and $(1-n)$. For this reason we do not consider the lower values for the hydration of the investigated ions as given above to be quite definit, and it is possible that a more precise determination of the quantities ξ and $1-n$ will lower the hydration numbers still more.

Putting the hydrations found for the ions Cl' and Br' into the equations for the electrolytic water transport in 0·1-molar solutions of hydrogen chloride and bromide following from Wagner's[7]) measurements:

$$0{\cdot}64 = 0{\cdot}873\, x_{H^{\cdot}} - 0{\cdot}123\, y_{Cl'}$$
$$0{\cdot}86 = 0{\cdot}867\, x_{H^{\cdot}} - 0{\cdot}133\, y_{Br'},$$

we can derive for the hydration of the hydrogen ion a mean value $x_{H^{\cdot}} = 5$ mol. H_2O.

In order to calculate also the hydration of the ion I', the electrolytic transport of the salt and water in 0·1-molar solutions of potassium iodide was determined by Baborovský's method. A distinctive feature of these measurements was, that two alike electrolytic cells consisting of two parts were used in series, one having the (parchment) membrane in the anode, the other one in the cathode part. By this simultaneous double measurement a complete identity of external conditions and thus also a better comparability of the results from both the anode and cathode compartments was ensured. Two silver coulometers were used, one before, the other one after the electrolytic cells. The results of these measurements are summarized in Table VIII and the experiments 1 and 2, 3 and 4, 5 and 6 form pairs of simultaneous measurements. The data of both coulometers are in good accord with each other. The amount of silver separated in them agrees also well with that of iodine deposited on the (silver) anodes. On the silver cathodes coated with silver iodide black sponge-like silver is formed during the electrolysis which easily falls off.

If we put into the equation

$$5{\cdot}62 = 0{\cdot}610\, x_{K^{\cdot}} - 0{\cdot}390\, y_{I'} ,$$

summarizing the results of these experiments, for the hydration of the ion $K^{\cdot}$ $x_{K^{\cdot}} = 29{\cdot}3$ mol. H_2O, we obtain for the hydration of the ion I' in a 0·1-molar solution of potassium iodide the value $y_{I'} = 31{\cdot}4$ mol. H_2O.

Comparing the values of the hydration of halogen ions in 1-molar and 0·1-molar solutions:

	Cl'	Br'	I'	
1-molar solution	4	3	2	mol. H_2O
0·1-molar solution	26·6	29·6	31·4	mol. H_2O,

we see that their hydration in 1-molar solutions changes much more with the individuality of these ions than their hydration in 0·1-molar solutions. Apart from the direction of this change the values obtained make the impression as if the hydration of the halogen ions considered would, with increasing dilution, approach a certain limiting value identical for all three ions. If this could be confirmed by further research, it would constitute a proof, that the hydration of halogen anions and probably also that of other ions in concentrated solutions is of a chemical nature being apparently dependent on the individuality of the ions. On the contrary, in dilute solutions the hydration is of a physical nature being caused predominantly by the electrostatic attraction of the charge of the ion for the dipoles of water, the individuality of the ions losing importance. That this behaviour is more pronounced with halogen anions than with the cations investigated, may be connected with the larger volume of the former ions.

Remy and Baborovský's collaborators Velíšek and especially Wagner, observed that the parchment membrane causes certain discrepancies between the cathode and the anode data. For instance, Wagner found following (mean) values of ξ and $(1 - n)$:

	Electrolytic water transport ξ in moles		True transport number $1 - n$	
	Anode	Cathode	Anode	Cathode
0·1-molar solution of HBr	0·64	1·08	0·865	0·869
1-molar solution of HBr	0·22	0·77	0·859	0·897.

This phenomenon was observed, though the individual anode data agreed well among each other, and so also the cathode data.*) This disaccord is especially striking in the 2-normal solution of barium chloride.8) For this Viktorin found from anode data 0·197, from cathode data 0·348 as the transport number of the barium ion, the electrolytic water transport ξ being — 0·83 from the anode, and — 1·68 from the cathode data.**) These discrepancies grew larger with increasing concentration. Because electro-endosmose manifests itself mainly in dilute solutions, it is evident that the disaccord mentioned cannot be due to electro-osmotic phenomena. We must conclude rather that the parchment membrane causes in our experiments a one-sided transport, the mechanism of which is not yet entirely clear.

Similar phenomena have been observed already by Hittorf in his fundamental researches on transport numbers.9) He found that some diaphragms (clay and agar-agar) cause electro-osmosis consisting in movement of the solution of unaltered concentration towards one electrode (e. g. in the direction of the positive current). Other diaphragms (especially those of albuminous nature) separate, on the contrary, salt solutions (below a certain critical concentration) into a more concentrated solution which moves under the influence of electric current in one direction (e. g. in that of the negative current) and a more dilute solution moving in the opposite direction (of the positive current). A. Bethe and Th. Toropoff10) observed even (on addition of rosolic acid) a change of the neutral reaction, when the electric current, in presence of different membranes, passed through the dilute neutral electrolyte at a high tension on the electrodes (up to 400 volts). When namely one kind of ions is absorbed by the walls of the capillary pores, these ions become immobile so that within the pores the electricity can be transported only by the freely movable ions of the opposite sign. In this way there result, in the boundary between the diaphragm and the free liquid, changes of concentration of all present ions affecting the neutral reaction; also water (e. g. that attached to the ions in form of ionic hydrates), begins to move to one of the electrodes. The changes in concetration of the electrolyte are, of course, different on both sides of the diaphragm and depend, as well as the transport of the water, on the concentration of hydrogen ions in the original solution. The parchment diaphragm caused under these conditions, e. g. in a millinormal solution of sodium sulphate, the solution on the cathode side to become acid, that on the anode side turning alkaline. According to E. B. Prideaux and his collaborators 11) the membranes (especially parchment paper) lessen for an unknown reason the mobility of anions (e. g. those of benzoic and salicylic acid).

---

*) The electrolytic water transport in 0·1-molar solution of hydrogen bromide gave in two different experiments on the anode the values 0·65 and 0·63 resp. (mean: 0·64), on the cathode 1·04 and 1·12 resp. (mean: 1·08).

**) The sign — of the quantity ξ means, that water is not transferred by electrolysis to the cathode, but to the anode.

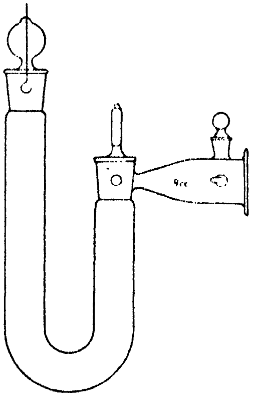


Fig. 1.

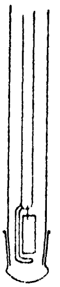


Fig. 2.

The change in mobility of one ionic species caused by the membrane would manifest itself in our experiments by a change of neutral reaction, and we tried therefore to ascertain, whether this phenomenon takes place also in our measurements. To this end we modified suitably the electrolytic apparatus (see Fig. 1) and determined the hydrogen exponent p_H of the investigated solutions before and after electrolysis on both sides of the diaphragm. Instead of the hydrogen electrode, which in unbuffered solutions would not give reliable results,12) we used quinhydrone and hydro-quinhydrone electrodes resp. Quinhydrone was prepared according to Valeur 13) by mixing alcoholic solutions of quinone and hydroquinone (in the proportion 1 : 2). The investigated solution was agitated in a flask of pyrex glass with quinhydrone up to sauration. The measurements were made in a vessel represented in Fig. 2 at 20·00 ± 0·02° C. The quinhydrone and hydro-quinhydrone electrodes resp. prepared in this way were combined with a 0·1-normal calomel electrode into a cell the electromotive force of which was measured by means of a *K*-type potentiometer of the Leeds and Northrup Co. A mirror galvanometer (with a sensitivity of $2{\cdot}5 . 10^{-9}$ Amp./*mm*) served as zero instrument. A middle vessel connecting both electrodes contained a concentrated solution of potassium chloride. The results of measurements on a 2-normal solution of barium chloride are contained in Table X. The observed potentials of the quinhydrone and hydro-quinhydrone electrodes resp. were not entirely steady in these solutions, which may be connected with their unbuffered condition. A specific action of barium chloride on quinhydrone is also not excluded. The measurements designated by *A* were made with the quinhydrone, those designated by *B* with the hydro-quinhydrone electrode; in the first instance the hydrogen exponent was calculated from the equation

$$p_H = \frac{0{\cdot}4168 - E}{0{\cdot}05813},$$

in the last one analogously from the equation

$$p_H = \frac{0{\cdot}3304 - E}{0{\cdot}05813}, \quad ^{14})$$

where *E* is the measured electromotive force of the cell. From the values of p_H found it follows that similarly as in the experiments of Bethe and Toropoff also in our measurements the solution of barium chloride turns slightly more acid on the cathode side and basic on the anode side. From this and from the negative electric charge of the parchment membrane it would follow, that the said membrane lowers (perhaps owing to adsorption) the mobility of the Cl' anions and probably also that of the hydroxyl ions.[15]) On the contrary E. Manegold and K. Viets[16]) demonstrate by their study of the dialytic properties of membranes, that parchment paper prevents the passage of the ions of alkali chlorides only in the beginning of dialysis, in solutions of hydrogen chloride, however, not the ions Cl', but the molecules HCl are adsorbed; this adsorption of hydrogen chloride molecules, however, is annulled by adding potassium or sodium chloride. From this it is evident, how difficult it is to form a correct idea of the action of membranes.

Table I.

$n/10$ $LiBr$

Experiment		Anode	Cathode
Voltameter reading in *grs*		0·0806$_0$	0·0839$_4$
Change of weight of cathode in *grs*		0·0577$_5$	0·0599$_5$
Change of weight of anode in *grs*		0·0613$_8$	0·0633$_6$
Weight of the electrode solution in *grs*	before the experiment	25·0423$_2$	24·9102$_6$
	after the experiment	24·9066$_6$	25·0516$_8$
Concentration of the electrode solution: *grs* of $LiBr$ in 100 *grs* of the solution	original	0·8691$_1$	0·8693$_2$
	anode	0·7677$_7$	—
	cathode	—	0·9707$_7$
$LiBr$ transferred in *grs*		0·0264$_2$	0·0266$_6$
H_2O transferred in *grs*		0·1092$_4$	0·1147$_4$
$1 - n$		0·407	0·395
ξ		8·11	8·19
Temperature in °C		22·0	21·0

Table II.

$LiBr$

Experiment		Anode	Cathode	Anode	Cathode
Voltameter readings in *grs*		0·0812$_1$	0·0800$_5$	0·0817$_6$	0·0790$_5$
Change of weight of cathode in *grs*		0·0593$_1$	0·0578$_6$	0·0587$_6$	0·0555$_3$
Change of weight of anode in *grs*		0·0607$_5$	0·0582$_1$	0·0619$_5$	0·0585$_2$
Weight of the electrode solution in *grs*	before the experiment	25·8546$_5$	25·3421$_0$	25·8368$_3$	25·8937$_0$
	after the experiment	25·6896$_7$	25·4914$_6$	25·6764$_5$	26·0387$_2$
Concentration of the electrode solution: *grs* of $LiBr$ in 100 *grs* of the solution	original	0·7179$_0$	0·7178$_0$	0·7182$_7$	0·7182$_0$
	anode	0·6140	–	0·6111$_6$	—
	cathode	—	0·8138	—	0·8162$_4$
$LiBr$ transferred in *grs*		0·0277$_8$	0·0267$_0$	0·0286$_6$	0·0265$_6$
H_2O transferred in *grs*		0·1371$_5$	0·1226$_6$	0·1317$_2$	0·1184$_6$
$1 - n$		0·425	0·414	0·435	0·417
ξ		10·11	9·18	9·65	8·97
Temperature in °C		22·0	23·0	23·0	22·0

Table III.

$n/10$ $NaBr$

Experiment		Anode	Cathode	Anode	Cathode
Voltameter reading in *grs*		$0{\cdot}0872_5$	$0{\cdot}0823_7$	$0{\cdot}0802_7$	$0{\cdot}0851_1$
Change of weight of cathode in *grs*		$0{\cdot}0620_2$	$0{\cdot}0593_8$	$0{\cdot}0597_0$	$0{\cdot}0622_3$
Change of weight of anode in *grs*		$0{\cdot}0653_8$	$0{\cdot}0628_3$	$0{\cdot}0611_7$	$0{\cdot}0645_2$
Weight of the electrode sulotion in *grs*	before the experiment	$25{\cdot}7533_0$	$25{\cdot}9606_6$	$26{\cdot}5607_2$	$25{\cdot}8998_5$
	after the experiment	$25{\cdot}6214_4$	$26{\cdot}0749_3$	$26{\cdot}4376_0$	$26{\cdot}0215_0$
Concentration of the electrode solution : *grs* of $NaBr$ in 100 *grs* of the solution	original	1·0139	1·0142	1·0140	1·0141
	anode	$0{\cdot}8591_8$	—	$0{\cdot}8762_2$	—
	cathode	—	1·1527	—	1·1613
$NaBr$ transferred in *grs*		$0{\cdot}0410_0$	$0{\cdot}0372_7$	$0{\cdot}0377_5$	$0{\cdot}0395_3$
H_2O transferred in *grs*		$0{\cdot}0911_6$	$0{\cdot}0770_0$	$0{\cdot}0852_9$	$0{\cdot}0822_1$
$1 - n$		0·493	0·473	0·493	0·487
ξ		6·26	5·60	6·36	5·78
Temperature in °C		22·0	21·9	22·0	22·0

Table IV.

$n/10$ KBr

Experiment		Anode	Cathode	Anode	Cathode
Voltameter reading in *grs*		$0{\cdot}0796_0$	$0{\cdot}0804_0$	$0{\cdot}0839_8$	$0{\cdot}0850_3$
Change of weight of cathode in *grs*		$0{\cdot}0563_5$	$0{\cdot}0574_0$	$0{\cdot}0602_0$	$0{\cdot}0622_5$
Change of weight of anode in *grs*		$0{\cdot}0612_3$	$0{\cdot}0608_8$	$0{\cdot}0634_1$	$0{\cdot}0645_1$
Weight of the electrode solution in *grs*	before the experiment	$26{\cdot}0281_8$	$25{\cdot}1323_2$	$24{\cdot}9449_9$	$27{\cdot}6765_7$
	after the experiment	$25{\cdot}9103_0$	25·2374	$24{\cdot}8345_2$	$27{\cdot}7916_1$
Concentration of the electrode solution: *grs* of KBr in 100 *grs* of the solution	original	1·1837	1·1838	1·1837	1·1840
	anode	$0{\cdot}9896_5$	—	$0{\cdot}9704_8$	—
	cathode	—	1·3809	—	1·3748
KBr transferred in *grs*		$0{\cdot}0516_7$	$0{\cdot}0510_0$	$0{\cdot}0542_7$	$0{\cdot}0543_7$
H_2O transferred in *grs*		$0{\cdot}0661_2$	$0{\cdot}0540_6$	$0{\cdot}0562_0$	$0{\cdot}0606_7$
$1 - n$		0·588	0·575	0·586	0·580
ξ		4·97	4·03	4·01	4·27
Temperature in °C		22·8	21·7	22·0	22·2

Table V.

Summary of results.

Solution	*LiBr*				*NaBr*		*KBr*	
Concentration	0·1 *n*		0·7180 *grs LiBr* in 100 *grs* of solution		0·1 *n*		0·1 *n*	
Experiment	Anode	Cathode	Anode	Cathode	Anode	Cathode	Anode	Cathode
1 — *n*	0·407	0·395	0·430	0·416	0·493	0·480	0·586	0·578
ξ	8·11	8·19	9·93	9·18	6·31	5·69	4·49	4·15
1 — *n* (mean)	0·401		0·423		0·486		0·582	
ξ (mean)	8·15		9·55		6·00		4·32	

Table VI.

n/10 *KBr* and *n*/10 *NaBr*.

		n/10 *KBr*				*n*/10 *NaBr*	
		1.	2.	3.	4.	5.	6.
Experiment		Anode	Cathode	Anode	Cathode	Anode	Cathode
Coulometer reading in *grs*		$0·0803_0$	$0·0804_2$	$0·0806_4$	$0·0805_6$	$0·0805_2$	$0·0806_8$
Coulometer reading recalculated in *grs* of *Br*		$0·0595_6$		$0·0597_1$		$0·0596_8$	
Change of weight of anode and cathode resp. in *grs*		$0·0595_1$		$0·0595_0$		$0·0596_0$	
		$0·0597_6$	$0·0593_4$	$0·0600_3$	$0·0591_4$	$0·0601_9$	$0·0591_9$
Weight of the electrode solution in *grs*	before the exper.	24·1272	25·1230	25·1614	24·2997	24·1622	25·0726
	after the exper.	24·0212	25·2418	25·0476	24·4172	24·0416	25·2016
Concentration of the electrode solution: *grs* of *KBr* and *NaBr* resp. in 100 *grs* of the solution	original	1·1799	1·1799	1·1808	1·1808	1·0165	1·0165
	anode	0·9740	—	0·9792	—	0·8617	—
	cathode	—	1·3778	—	1·3911	—	1·1626
Transferred *KBr* and *NaBr* resp. in *grs*		0·0507	0·0514	0·0519	0·0527	0·0384	0·0381
Transferred H_2O in *grs*		0·0552	0·0675	0·0620	0·0649	0·0821	0·0908
1-*n*		0·572	0·579	0·583	0·593	0·500	0·496
ξ		4·11	5·03	4·61	4·82	6·11	6·75
Temperature in °C		20·5	20·5	19·2	19·2	20·0	20·0

Table VII.

n/10 *KBr*.

1-*n*			ξ		
Anode	Cathode	Mean value	Anode	Cathode	Mean value
0·572	0·579	0·575	4·11	5·03	4·57
0·583	0·593	0·588	4·61	4·82	4·71
0·578	0·586	**0·582**	4·36	4·92	**4·64**

n/10 *NaBr*.

1-*n*			ξ		
Anode	Cathode	Mean value	Anode	Cathode	Mean value
0·500	0·496	**0·498**	6·11	6·75	**6·43**

Table VIII.

n/10 *KI*.

(A. Wagner.)

Experiment		1. Anode	2. Cathode	3. Anode	4. Cathode	5. Anode	6. Cathode
Coulometer reading in *grs*		$0{\cdot}0694_{3}$	$0{\cdot}0693_{5}$	$0{\cdot}0775_{5}$	$0{\cdot}0776_{0}$	$0{\cdot}0778_{6}$	$0{\cdot}0781_{0}$
Coulometer reading recalculated in *grs* of *I*		$0{\cdot}0816_{1}$		$0{\cdot}0913_{1}$		$0{\cdot}0917_{4}$	
Change of weight of anode in *grs*		$0{\cdot}0816_{3}$	—	$0{\cdot}0914_{8}$	—	$0{\cdot}0917_{7}$	—
Weight of the electrode solution in *grs*	before the exper.	25·1848	24·4951	23·7022	24·6638	24·2682	23·7192
	after the exper.	25·0579	24·6275	23·5588	24·8112	24·1199	23·8660
Concentration of the electrode solution: *grs* of *KI* in 100 *grs* of the solution	original	1·6432	1·6427	1·6435	1·6440	1·6471	1·6467
	anode	1·3921	—	1·3477	—	1·3482	—
	cathode	—	1·8924	—	1·9302	—	1·9461
Transferred *KI* in *grs*		0·0649	0·0636	0·0722	0·0734	0·0745	0·0738
Transferred H_2O in *grs*		0·0620	0·0688	0·0713	0·0739	0·0738	0·0729
1-*n*		0·608	0·596	0·604	0·615	0·621	0·615
ξ		5·35	5·94	5·50	5·70	5·67	5·60
Temperature in °C		23·0	23·0	21·3	21·3	21·8	21·8

Table IX.

$n/10$ KJ.

$1-n$			ξ		
Anode	Cathode	Mean value	Anode	Cathode	Mean value
0·608	0·596	0·602	5·35	5·94	5·64
0·604	0·615	0.610	5·50	5·70	5·60
0·621	0·615	0·618	5·67	5·60	5·63
0·611	0·609	**0·610**	5.51	5·74	**5·62**

Table X.

2 n-$BaCl_2$

Solution	change in weight of the electrode		coulometer reading	EMF measured	p_H calculated	Δp_H	
	anode	cathode				anode	cathode
original A				0·295	5·06		
B				0·294	5·06		
anode } exper.	0·0255	0·0252	0·0769	0·307	5·28	+ 0·22	
cathode } A				0·250	4·30		— 0·76
anode } exper.	0·0268	0·0269	0·0785	0·292	5·02		
cathode } B				0·285	4·90		— 0·16

Summary.

1. Since, according to our previous work, electro-endosmose may be neglected in decimolar solutions of alkali halogenides, the following results could have been calculated for decimolar solutions in the same manner as has been done previously for molar solutions:

$K^{\cdot}$	29·3 mol. H_2O	Cl'	26·6 mol. H_2O
$Na^{\cdot}$	44·5 mol. H_2O	Br'	29·6 mol. H_2O
$Li^{\cdot}$	62 mol. H_2O	I'	31·4 mol. H_2O
$H^{\cdot}$	5 mol. H_2O		

These values are not yet regarded as definite. The numbers of anions, when compared with those obtained from molar solutions, seem to tend with increasing dilution to a single common limiting value. This would indicate that hydration of halogen ions (and perhaps of all ions) is — in concentrated solutions — of a chemical nature, whereas in dilute solutions rather physical (electrostatic).

2. Discrepancies between anodic and cathodic values, which were observed to a small extent in our previous investigations, increase with increasing concentration, as observed in solutions of barium chloride.

As this phenomenon cannot be due to electro-endosmose, it seems to indicate that parchment membranes hinder transference in a certain direction, lowering the mobility of one ionic species, most probably of chloride ions; in consequence of this the solution becomes slightly alkaline on one side of the membrane, whilst acidic on the other.

Received May 12th, 1932.

Institute of theoretical and physical chemistry,
Faculty of Chemico-technological Engineering,
České vysoké učení technické, Brno.

Literature.

1) J. Baborovský and B. Bürgl: *Collection* 1931, *3*, 563; B. Bürgl: *Acta Soc. Sci. Nat. Moravicae* 1931, *VII*, No. 1.

2) J. Velíšek and A. Vašíček: Electro-osmosis on a kaolin diaphragm. *Sborník Čes. vys. školy techn. v Brně* 1930, *V*, No. 19 and still unpublished results.

3) H. Remy: *Z. Elektrochem.* 1923, *29*, 365; *Z. physikal. Chem.* 1925, *118*, 161.

4) J. Baborovský and J. Velíšek: Absolute hydration of the ions $H^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, Cl', Br' in their normal solutions. *Sborník Čes. vys. školy techn. v Brně.* 1927, *II*, No. 6, p. 11; *Z. physikal. Chem.* 1927, *129*, 129; J. Baborovský, J. Velíšek and A. Wagner: *J. Chim. phys.* 1928, *25*, 452.

5) J. Velíšek: Electrolytic water transport in solutions of alkali chlorides. *Sborník Čes. vys. školy tech. v Brně* 1926, *I*, No. 1.

6) L. c. [see 4 (and 5)].

7) A. Wagner: Electrolytic water transport in solutions of hydrogen chloride. *Sborník Čes. vys. školy techn. v Brně* 1926, *I*, No. 3. J. Baborovský and A. Wagner: *Z. physikal. Chem.* 1927, *131*, 129; *Chem. Listy* 1927, *21*, 543; *Collection* 1931, *3*, 53.

8) J. Baborovský and O. Viktorin: *Collection* 1932, *4*, 155.

9) W. Hittorf: *Z. physikal. Chem.* 1902, *39*, 613; 1903, *43*, 239.

10) A. Bethe and Th. Toropoff: *Z. physikal. Chem.* 1914, *88*, 686; 1915, *89*, 597.

11) E. B. R. Prideaux: *Trans. Faraday Soc.* 1914/15, *10*, 160; 1924, *20*, 37.

12) See e. g. V. Čupr and O. Viktorin: *Z. anorg. Chem.* 1931, *198*, 363.

13) A. Valeur: *Ann. Chim. et Phys.* 1900, *21*, 517.

14) E. Biilmann: *Bull. Soc. chim.* 1927, *41*, 213.

15) L. Michaelis and collaborators arrive at the same conclusion (*Biochemische Zeitschrift* 1925, *158* — 1926, *173*; *Journ. gen. Physiol.* 1927, *10* — 1928, *12*).

16) E. Manegold and K. Viets: *Kolloid-Z.* 1931, *56*, 7.

A LINEAR DEPENDENCE OF ENERGY LEVELS ON THE VALENCY OF ELEMENTS

by V. KUNZL.

Attention was first called to the dependence of X-ray spectra on the chemical state of the emitting or absorbing element by Bergengren[1]) in 1921 who discovered it in investigating the K-absorption edge of phosphorus. Since that time Lindh,[2]) Stelling,[3]) Coster,[4]) Lindsay, Chamberlain[5]) and other authors accumulated further data for absorption (K- and L-edges) as well as for emission spectra of elements in different valency states. It was ascertained that the character of the X-ray spectrum depends on chemical combination, form of polymorphic (allotropic) modification, and even on solvation[6]) of the emitting or absorbing compound (or element). The change in character caused by the mode of chemical combination consists mainly in a shift of the spectrum towards the shorter wave lengths, when the element goes over from the free (*uncombined*) to a chemically combined state. The magnitude of this shift increases with decreasing atomic number and increasing valency. The kind of atom attached directly to the element in question is especially important, the shift decreasing in the following series of exchanges of directly combined atoms: $O \rightarrow N \rightarrow H \rightarrow C \rightarrow (Cl?)$.[7])

Though many experimental facts are known in this respect, no sufficiently exact regularities have been discovered as yet. In this paper an attempt has been made to find out the law governing the change in energy levels caused by combination with oxygen.[8])

In order to eliminate as far as possible other influences, at first only oxides were studied, and the known data supplemented by the author's own observations. It was found possible to use also data on more complicated compounds, in which the atom attached directly with the element investigated is oxygen.

Changes in K- and L-levels were followed, the K-level was investigated in the second short period and the first half of the first long period. In the second half of the first long period no regularity could be searched for, as the influence of chemical combination lies here already within the limits of experimental error. No difference could be detected between the corresponding levels of free arsenic and of the same element in its highest oxide, though the accuracy of measurement was increased considerably to this end. In the L-series it was possible to study the influence of combined oxygen on elements of the second half of the second long period, where this influence causes a shift larger than the possible error of observation.

As already stated the influence of chemical combination on the nature of the X-ray spectrum is characterized mainly by a shift of the absorption edge of the element in question, or a change of the respective energy level of its atoms. The best way of studying this influence is to follow the course of the differences between the energy levels, ν/R, of combined and free elements, which also furnishes a useful check on the accuracy of the measured values.

Results.

Attention has already been called to the personal equation in measurement of absorption edges. A suitable instance is the variety of values found by different authors for vanadium up to this date, which are considerably divergent:

Free vanadium	Vanadium pentoxide	Author
2263·0 X. U.	2257·2 X. U.	Lindh
2261·9 »		Chamberlain
	2256·4 »	Coster

During this research new systematic measurements for free and bi- to quinque-valent vanadium have been published by S. B. Hendricks and R. W. G. Wyckoff[9]) (Table 1).

Table 1.

Compound	White line		K-absorption edge
	long wave length edge	short wave length edge	
V_2O_5	2262·9 (2) X. U.	2260·6 (2) X. U.	2256·7 (3) X. U.
V_2O_4			2258·9 (3) »
V_2O_3			2259·5 (8) »
VO			2260·1 (4) »
V			2263·2 (3) »

The values found by the author of this paper are given in Table 2.[8])

Table 2.

Compound	White line		K-absorption edge
	long wave length edge	short wave length edge	
V_2O_5	2262·9 X. U.	2261·4 X. U.	2257·2 X. U.
	2262·2 X. U.		
V_2O_4			2258·8* »
V			2263·1* »

In studying the fine structure of the K-absorption spectrum of vanadium pentoxide the author found, besides the K-absorption edge and the white line given in Table 2, further edges, the values of which agree with those of Hendricks and Wyckoff for lower valencies of this element. They are marked in Table 2 with an asterisk. For our purpose it is irrelevant, whether the lower valency states were formed by reducing action of X-rays (proved by K. Chamberlain,[10]) e. g. on iodine) or were present already in the original sample of vanadium pentoxide.

A comparison of the values given for the white absorption line in Table 2 with those of Hendricks and Wyckoff shows that the width of this apparently identical line is in both instances somewhat different. On the author's plate it is 0·19 *mms* corresponding to the width of the slit used (0·18 *mms*), whereas the line of Hendricks and Wyckoff is wider. As these authors do not give the width of their slit, an exact comparison is impossible, but it is clear that it is admissible to compare the other values given in Table 2 with those of the American authors. Thus the values marked with an asterisk in Table 2 are attributed to lower valencies of vanadium as stated, because they agree with the corresponding values of Hendricks and Wyckoff, the values for vanadium pentoxide being also in good mutual accord.

The difference between the values of the K-absorption edges of free and quinquevalent vanadium calculated in ν/R from the corresponding wave lengths is the same, whether we take the measurements of the present author or those of Hendricks and Wyckoff, namely 1 : 2, which value is, within the limits of experimental error, identical with the difference calculated from Lindh's measurements.

From this discussion on vanadium it is apparent that the disagreement between the values given by different authors is not caused only by a simple inaccuracy of measurement, but rather by the personal equation mentioned already, namely the circumstance that different authors measure the absorption edge in different places. This personal error is eliminated or at least substantially limited by calculating the differences between the values of the absorption edges only from measurements of the same author.

As mentioned above, the shift of the absorption edge depends on the valency of the element investigated and on the element directly bound to it. For this reason the present author, in studying the dependence of the difference between the absorption edges of free and combined elements on the atomic number and on the valency, used only the values for the oxides, and where they were inaccessible also for such compounds in which the element investigated is attached directly to oxygen.

It is not necessary to consider also the element only indirectly combined with the element investigated, because its influence, according to results of different authors, does not transgress the limits of experimental error, and if it does so, this influence is so small, that it is irrelevant for our purpose.

Consider for instance the values of the *K*-absorption edge of potassium[3]) in Table 3.

Table 3.

Potassium		3431·0 X. U.
»	cyanide	3429·3 X. U.
»	hydrogen fluoride	3425·7 X. U.
»	persulphate	3427·3 X. U.
»	chlorate	3427·2 X. U.
»	bromate	3427·5 X. U.
»	iodate	3427·2 X. U.
»	sulphate	3426·3 X. U.
»	hydrogen sulphate	3426·6 X. U.
»	carbonate	3427·5 X. U.
»	hydrogen carbonate	3426·3 X. U.

In the compounds given, except the first three instances, the potassium is bound directly to oxygen and indirectly to different other elements. The mean difference between the last eight values does not exceed 0·6 X. U. which is about the error of observation. The greatest difference is 1·2 X. U. This makes about 0·1 in ν/R. As is seen from the graph (Fig. 1), this value has no influence on the course of the dependence.

For other elements, irrespective of their character (positive or negative) in the compound considered, the results are analogous in this respect, as far as a sufficient number of compounds could be compared.

Table 4 contains the values of K-energy levels of elements of different valency directly bound to oxygen. Where the element in question is indirectly combined also with another element besides oxygen the value is marked by one asterisk. Where values for several different compounds of an element in the same valency state and bound directly to oxygen were at disposal, a mean of all was taken and those values are marked by two asterisks. That we are entitled to take this mean follows from the foregoing considerations. (Table 4 see on page 218.)

Table 5 contains the differences between energy levels of the free and the combined element as measured by the same author. (Table 5 see on page 219.)

Some values given in Table 4 remained unused in calculating the differences contained in Table 5, e. g. those where the respective author measured only the values for the combined element. These values may be used for test purposes. E. G. Stelling's values for quinque- and septa-valent chlorine (at. number 17) were not used; their difference 0·3, however, is in accord with the corresponding difference of Lindh's values. An analogous case has been found with chromium and manganese.

The differences are represented graphically in Fig. 1 in their dependence on atomic number, each point being marked by a number indicating the corresponding valency of the element.

If we follow first this dependence between atomic numbers 19 to 25, we see that the differences corresponding to the highest valencies increase linearly with atomic number so that the difference becomes zero, when we extrapolate back to the atomic number 18 (a non-valent inert gas). Quite analogously also the differences corresponding to the highest valencies of elements between atomic numbers 10 to 17 depend linearly on atomic number.

But also the differences corresponding to lower valencies show this linear dependence on atomic number (always in one particular section), as far as these valencies increase by one from an element to the next higher one.

As is seen from Fig. 1 the value of the difference for the K-absorption level of sulphur (at. number 16) in sulphur dioxide is too low. This is very probably due to molecules SO_2 forming

Table 4.

K-level: ν/R ($R = 109.757{\cdot}1\ cm^{-1}$).

N	0	1	2	3	4	5	6	7
14	2) 135·4				2) 135·9**			
					2) 135·9			
15	2) 157·7 white					2) 158·5		
	2) 157·9 black and violet			8) 158·2**		8) 158·5**		
		8) 158·3**		8) 158·4*				
16	2) 181·9 monocl				2) 182·4**		2) 182·7**	
	2) 181·9 } rhomb.				2) 182·1			
	8) 181·9				8) 182·4**		8) 182·7**	
17	2) 207·4					2) 208·2**		2) 208·5**
						8) 208·2**		8) 208·5**
19	2) 265·6	2) 265·9**						
		8) 265·8**						
20	2) 297·4		2) 297·8*					
			12) 297·8**					
22	2) 365·8				2) 367·1			
	4) 366·9				4) 367·0			
	5) 366·0							
23	2) 402·7					2) 403·7		
	8) 402·6				8) 403·4	2) 403·7		
	10) 402·9					8) 403·7		
	9) 402·6		9) 403·2	9) 403·4	9) 403·4	4) 403·8		
						9) 403·7**		
24	2) 441·0			2) 441·9**			2) 442·4**	
	10) 441·3			4) 442·2			4) 442·5**	
25	2) 481·6		2) 482·3**		2) 482·7			2) 483·1*
	10) 481·8		4) 482·4*					4) 483·2*
26	2) 523·6		2) 524·2*	2) 524·6**				
	11) 523·9		18) 524·4**	2) 524·6				
				18) 524·6				
				18) 524·7				

Table 5.

$$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)=\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{bound}}-\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{free}}$$

N	1	2	3	4	5	6	7
14				$^{2)}$ 0·5**			
				$^{2)}$ 0·5			
15	$^{8)}$ 0·4**		$^{3)}$ 0·3*		$^{3)}$ 0·6	black and violet	
			$^{3)}$ 0·5**		$^{3)}$ 0·6 p.		
	$^{8)}$ 0·6**		$^{3)}$ 0·5*		$^{3)}$ 0·8	white	
			$^{3)}$ 0·7**		$^{3)}$ 0·8**		
16				$^{2)}$ 0·2		$^{2)}$ 0·8**	
				$^{2)}$ 0·5**			
				$^{3)}$ 0·5**		$^{2)}$ 0·8**	
17					$^{2)}$ 0·8**		$^{2)}$ 1·1**
19	$^{2)}$ 0·3**						
	$^{8-2)}$ 0·2**						
20		0·4*					
		$^{9-12)}$ 0·4**					
22				$^{2)}$ 1·3			
				$^{4)}$ 0·1			
				$^{4-10)}$ 1·0			
23		$^{9)}$ 0·6	$^{9)}$ 0·8	$^{9)}$ 0·8	$^{2)}$ 1·0*		
				$^{8)}$ 0·8	$^{8)}$ 1·1		
					$^{2)}$ 1·0		
					$^{9)}$ 1·1**		
					$^{9)}$ 1·2		
24			$^{2)}$ 0·9**			$^{2)}$ 1·4**	
25		$^{2)}$ 0·7**		$^{2)}$ 1·1			$^{2)}$ 1·5*
26		$^{2)}$ 0·6*	$^{2)}$ 1·0**				
		$^{18)}$ 0·5*	$^{2)}$ 0·9				
			$^{18)}$ 0.7				
			$^{18)}$ 0·8				

aggregates8)), for sulphur dioxide was investigated in the gaseous state by Lindh, and the influence of aggregation of molecules was observed especially on elements of lower atomic number.

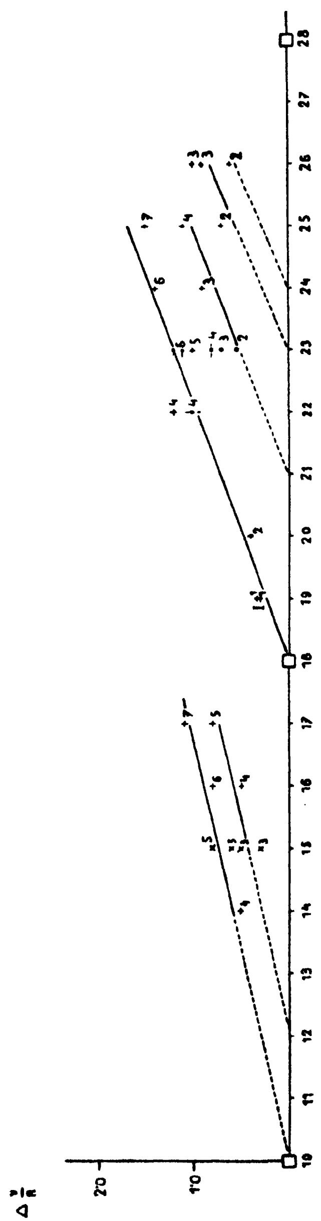


Fig. 1.

Another discrepancy, namely that in the difference for titanium (at. number 22) calculated from measurements both of Lindh and of Coster points by its high value to an error in measurement.

The differences of energy levels corresponding to univalent phosphorus (at. number 15), quadrivalent vanadium (at. number 23) and septavalent manganese (at number 25) also do not conform to the general course found. The value found points, in these cases, to another valency than that which was supposed. Thus the difference attributed to univalent phosphorus corresponds to a higher valency state, namely the tervalent one. On the contrary the values attributed to quadrivalent vanadium and to septavalent manganese point to lower valencies, namely to ter- and sexa-valency respectively. Considering the easy reducibility of phosphates and permanganates, the mode of formation of V_2O_4 from V_2O_3 as well as from $V_2O_5$14)) and the already mentioned reducing and oxidizing action of X-rays,10)) it is very probable that a change in valency has taken place in the anomalous instances.

It is thus evident from Fig. 1 that the difference between energy levels of the free element and its oxygen-linked compounds, where the valency increases by one with atomic number, increases linearly with atomic number in each one of the investigated sections of the periodic table. The corresponding straight lines have always the same slope in the same section.

How the differences behave in further sections of the periodic system is difficult to say, because the influence of chemical combination expressed in wave length decreases with increasing atomic number and is hardly measurable with higher elements. Its estimation is already becoming uncertain in the section following the atomic number 29. The present author in experiments on arsenic found the following values of the K-absorption edges:[8])

arsenic pentoxide	1042·3 X. U.
free arsenic	1042·5 X. U.

In using a spectrograph with great dispersion and sphalerite[15]) as grating, the precision attained was 0·2 X. U. It is thus apparent that the difference between the energy levels of free and quinquevalent arsenic lies within the limits of experimental error. (In the fine structure of the absorption spectrum of arsenic pentoxide a white line was found 4 *mms* wide, corresponding to 2·5 X. U. The longer wave length edge of this white line was taken as the absorption edge).

An analogous course in energy level differences of free and combined elements could be followed also on L_{III}-levels of the elements of the second section of the second long period, taking the values measured by Coster and by Lindsay and Chamberlain. It will be necessary, however, to supplement the data as yet available. The values of the L_{III}-levels in ν/R are given in Table 6 and the corresponding differences $\Delta(\nu/R)$ in Table 7. The course of their dependence on atomic number is represented in Fig. 2.

Table 6.

L_{III}-level: (ν/R)

	0	1	2	3	4	5	6	7
50	[12]) 289·4				[4]) 290·2			
51	[5]) 304·7			[4]) 305·3		[4]) 305·4*		
52	[4]) 320·1 [5]) 320·2				[4]) 320·6*		[4]) 320·8*	
53	[4]) 336·0 [5]) 335·8					[4]) 336·6*		[4]) 336·8*

Table 7.

$$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right) = \left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{bound}} - \left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{free}}$$

	4	5	6	7
52	4) 0·5*		4) 0·7*	
53		4) 0·6*		4) 0·8*

For antimony (at. number 51) Coster does not give the value corresponding to the free state. However, the difference between Coster's values for ter- and quinquevalent antimony agrees well with the corresponding difference found by extrapolation based on the course of the graph in Fig. 2. Besides this the extrapolated difference between the values for quinquevalent and free antimony, subtracted from Coster's4) value for quinquevalent antimony gives for free antimony a value which agrees within the limits of experimental error with the value of Lindsay and Chamberlain5) for this element in the free state.

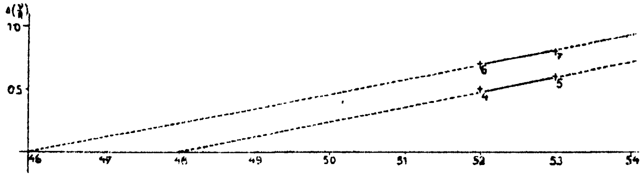


Fig. 2.

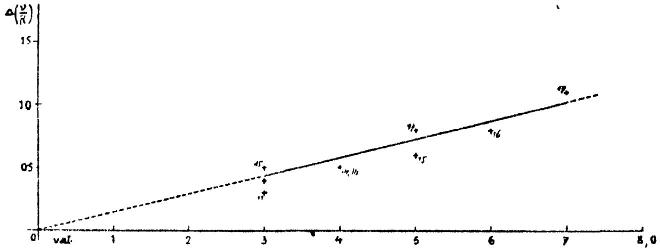


Fig. 3.

It is thus evident that the experimental data which we have for the L_{III}-levels of a few elements in different valency states in this section of the periodic system do not disprove the validity of the law of linear dependence of the influence of chemical combination as stated above.

This regularity however, may be formulated also in another way. We can follow the course of the differences between energy levels of elements bound to oxygen and free as a function of valency, in the same section of the periodic system. (Fig. 3, 4 and 5.)

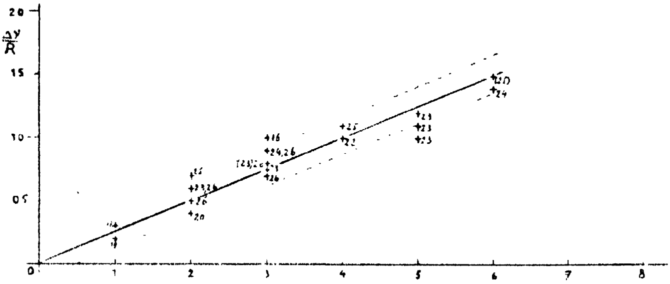


Fig. 4.

It is seen that the differences of values for elements belonging to the same section and referring to the same valency are equal within the limit of experimental error (see also Figs. 1 and 2), and further that the differences for elements of the same section show a linear dependence on valency, as indicated by the full straight lines.

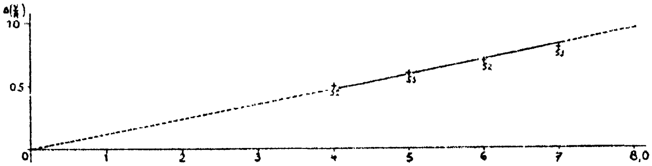


Fig. 5.

The experimental values of the differences show deviations from the theoretical values given by the lines, but these deviations show no systematic trend. They are lying within the limits of accuracy, and when they transgress these limits, this can be due to the influence of atoms combined indirectly with the element in question, to that of polymorphic modification, water of crystallization, in general to the influence of the molecular architecture of the compound of the investigated element, which superposes itself on the influence of the directly bound atom.

We may thus deduce the following conclusion from the consideration of the influence of chemical combination on the character of X-ray spectra, based on experimental data concerning the *K*-energy levels of the elements with atomic numbers 10 to 28 and the L_{III}-energy levels of the elements with atomic numbers 47 to 53:

The influence of chemical combination (with oxygen) on the K- and L_{III}-energy levels of elements of one section (period or half-period) of the periodic system is independent of the atomic number. It depends only on valency, inasmuch as the differences between the energy levels of the elements combined (with oxygen) and in the free state increase linearly with the (positive) valency.

Received Nov. 12th, 1931.

Institute of spectroscopy of the
Charles' University,
Prague.

Literature:

1) J. Bergengren: *Z. Physik 3,* 247, (1920); *C. R. 171,* 624, (1920).

2) A. E. Lindh: *Physikal. Z. 28,* 104, (1927).

3) O. Stelling: *Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Roentgenabsorptionsspektra,* (1927).

4) D. Coster: *Z. Physik 25,* 83, (1924).

5) K. Chamberlain and G. A. Lindsay: *Physical Rev. 25,* 106, (1925); *Physical Rev. 30,* 369, (1927).

6) M. A. Valouch: *Spisy přírod. fak. Karlovy univ.* No 82, (1928).

7) M. Siegbahn: *Spektroskopie der Roentgenstrahlen,* p. 288, (1930).

8) V. Kunzl: *Spisy přírod. fak. Karl. univ.* No 112, (1930).

9) S. B. Hendricks-R. W. G. Wyckoff: *J. Physical Chem. 31,* 703, (1927).

10) K. Chamberlain: *Physical Rev. 26,* 525, (1925).

11) K. Pestrecov: *Spisy přír. fak. Karl. univ.* No 90, (1929).
V. Dolejšek-K. Pestrecov: *Z. Physik 53,* 566, (1929).
V. Dolejšek-K. Pestrecov: *Phys. Z. S. 30,* 898, (1929).

12) G. van Dyke and G. A. Lindsay: *Physical Rev. 27,* 508, (1926); *28,* 613, (1926).

13) G. A. Lindsay and H. R. Voorhees: *Phil. Mag. 6,* 910, (1928); *Physical Rev. 31,* 306, (1928).

14) E. Votoček: *Chemie anorganická,* (1922).

15) Ar. Pavelka: *Bulletin international de l'Acad. d. Sc. de Bohême 1927.*

SUR L'ACIDE 6-CÉTO-α-RHAMNOHEXONIQUE*)

par E. VOTOČEK et S. MALACHTA.

Parmi les dérivés des sucres simples ce sont les acides carbonylés, c'est-à-dire ceux qui renferment à la fois la fonction aldéhyde ou cétone et la fonction carboxyle, qui présentent peut-être le plus d'intérêt.

Les acides-aldéhydes sont connus depuis bien des années. C'est en premier lieu l'acide *d*-glucuronique, intéressant au point de vue physiologique, puis l'acide *d*-galacturonique, qui entre dans la composition de diverses pectines végétales, l'acide *d*-mannuronique récemment découvert lors de l'hydrolyse de l'acide alginique, l'acide galactose-glucuronique décelé parmi les produits de l'hydrolyse partielle de la gomme arabique, l'acide glucose-glucuronique formé dans l'hydrolyse du polyose du bacille de Friedländer type *A*. A ces acides-aldéhydes d'origine naturelle viennent se ranger quelques acides artificiels tels que les acides lyxuronique, mannohepturonique, glucohepturonique.

Dans la série des acides-cétones celui qu'on connaît le plus longtemps c'est l'acide 5-cétogluconique de Boutroux, Bertrand et Kiliani, auquel vint s'ajouter dans les dernières années l'acide 2-cétogluconique d'Ohle et Berend.

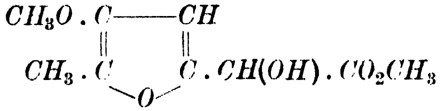
Comme acide-cétone dérivé des méthylpentoses on ne connaissait jusqu'à présent que l'acide 5-cétorhamnonique de Kiliani et de Votoček et Beneš que le premier savant avait obtenu par action d'acide azotique très concentré et froid sur le rhamnose ou la lactone rhamnonique, tandis que Votoček et Beneš le préparent avec un excellent rendement en faisant agir à froid 1 molécule d'acide azoteux sur 1 mol. de lactone rhamnonique en présence de peu d'eau.

On conçoit aisément que les acides carbonylés doivent former un objet d'étude très tentant si l'on se rappelle l'éminente réactivité de leur fonction carbonyle qui permettra sans doute d'appliquer à ces acides beaucoup de réactions synthétiques réalisées déjà dans des séries autres que celle des sucres. Ce sont surtout les synthèses au moyen du réactif de Grignard qui nous viennent à l'esprit et qui permettront probablement de préparer divers sucres homologues à chaîne ramifiée, très rares dans la nature, des dérivés sucrés à radicaux aromatiques, etc.

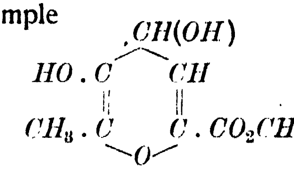
---

*) Mémoire présenté à la Česká Akademie věd a umění (Académie tchèque des Sciences et des Arts) le 6 mai 1932.

L'étude approfondie de l'acide 5-cétorhamnonique nous occupa pendant les quelques dernières années. Parmi les résultats obtenus signalons notamment l'intéressant passage de l'acide 5-cétorhamnonique à la série furanique, et qui a lieu sous l'action de l'alcool méthylique et de l'acide chlorhydrique anhydres. Les modèles stéréochimiques illustrent sans peine comment la configuration mannosique du rhamnose (mannométhylose) peut favoriser la cyclisation. Il nous a paru fort intéressant de voir comment se comporteraient, dans des conditions analogues, ceux parmi les homologues de l'acide 5-cétorhamnonique dans lesquels le type mannose serait conservé. Il s'agissait, en effet, d'établir si, au cas d'une cyclisation, la chaîne se fermerait avec formation d'un noyau furanique, ce qui conduirait, par exemple, au corps



présentant l'incrément $CH(OH)$ dans la chaîne latérale de l'hétérocycle, ou si la clôture de la chaîne se ferait dans le sens d'un dérivé oxy-γ-pyranique, par exemple



Pour résoudre cette question, le plus accessible parmi les homologues de l'acide 5-cétorhamnonique nous a paru être l'acide 6-cétorhamnohexonique inconnu jusqu'à présent. Afin de le préparer, nous avons essayé d'appliquer à la lactone α-rhamnohexonique le procédé d'oxydation de l'un de nous, c'est-à-dire la réaction avec 1 mol. d'acide azoteux. L'expérience a eu le résultat voulu, car en effet nous avons pu oxyder la lactone rhamnohexonique en un acide $C_7H_{12}O_7$ présentant tous les caractères de l'acide 6-cétorhamnohexonique attendu.

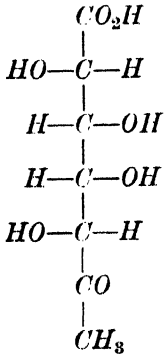
A la différence de son homologue inférieur (l'acide 5-cétorhamnonique), l'acide 6-cétorhamnohexonique se sépare dans ses solutions non pas à l'état de lactone mais sous forme libre, ainsi que le montrent non seulement l'analyse élémentaire, mais encore le titrage. Il tourne à droite, son pouvoir rotatoire dépend sensiblement de la température de la solution aqueuse. L'acide ne subit aucune perte d'eau lors du chauffage à 100^0 pas trop prolongé, il ne se lactonise pas non plus sensiblement lors de l'évaporation de ses solutions aqueuses. Il présente des propriétés réductrices vis-à-vis de la liqueur cupropotassique. Parmi ses sels nous n'avons préparé jusqu'ici que le barytique à l'état cristallisé.

La nature carbonylée de l'acide découle de la formation d'une oxime, d'une phénylhydrazone et d'une *p*-bromophénylhydrazone. La phénylhydrazone peut être convertie en son sel de baryum, ce qui montre qu'il ne s'agit pas ici d'une phénylhydrazide mais d'une vraie hydrazone formée par l'action de la phénylhydrazine sur la fonction carbonyle de l'acide initial.

Pour établir la position du groupe carbonyle, en d'autres termes l'endroit sur lequel a porté l'oxydation par l'acide azoteux, nous avons effectué avec notre acide la réaction de Lieben qualitativement et quantitativement: il se forma abondamment de l'iodoforme, et cela déjà à froid. Ce résultat montre que la fonction carbonyle se trouve au voisinage du méthyle, ainsi qu'il correspond au groupement $CH_3.CO$.

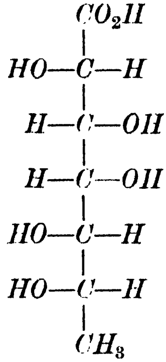
Pour vérifier cette constitution et déterminer en même temps la configuration stéréochimique de notre acide-cétone, nous l'avons oxydé au moyen de l'acide azotique de densité 1·15 tel qu'on l'emploie dans le dosage du galactose ou des groupes galactosiques des sucres hydrolysables. Si l'oxydation par l'acide azoteux portait uniquement sur la fonction alcool secondaire contiguë du méthyle, on devait s'attendre à voir apparaître l'acide mucique dans la scission oxydante de l'acide 6-céto-α-rhamnohexonique, tandis que dans tout autre cas la formation de cet acide en C_6 serait impossible, car à sa place on obtiendrait uniquement des produits d'oxydation à nombre d'atomes de carbone inférieur (C_5, C_4, C_3, C_2). En réalité, c'est le premier cas qui s'est produit: nous avons en effet obtenu dans cette oxydation nitrique l'acide mucique que nous avons identifié par son peu de solubilité dans l'eau, son point de fusion et sa transformation en pyrrol d'une part et en phénylhydrazide double d'autre part.

Il découle de tout cela que l'acide cétorhamnohexonique possède la structure et configuration suivante



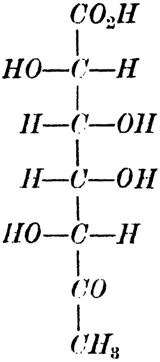
$$\begin{array}{rcl} & CO_2H & \\ & | & \\ HO- & C & -H \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ HO- & C & -H \\ & | & \\ & CO & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Comme dans le cas de l'acide rhamnonique, l'acide azoteux attaque donc la fonction alcool voisine du groupe méthyle. Lors de l'oxydation plus énergique, c'est-à-dire par l'acide azotique, le méthyle de l'acide 6-céto-α-rhamnohexonique se détache, et il résulte l'acide mucique. On peut en conclure que dans l'oxydation de l'acide α-rhamnohexonique la réaction s'accomplit en passant par l'acide 6-céto-α-rhamnohexonique, en d'autres mots, que cet acide constitue le produit intermédiaire de l'oxydation nitrique, bien qu'il ne se laisse saisir qu'en prenant des précautions spéciales:



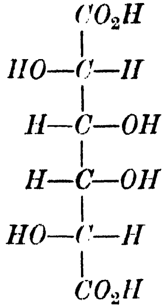
$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

acide
α-rhamnohexonique



$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

acide
6-céto-α-rhamnohexonique



$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

acide
mucique

Partie expérimentale.

Acide 6-céto-α-rhamnohexonique $C_7H_{12}O_7$.

Dans une fiole conique bouchée à l'émeri 20 *cc* d'eau on introduisait un courant d'anhydride azoteux, en refroidissant à 0°, jusqu'à ce que le poids eût augmenté de 8 *gr*. La solution obtenue a été additionnée de 20 *gr* de lactone α-rhamnohexonique (p. de f. 168°) finement pulvérisée, et le mélange a été abandonné jusqu'au jour suivant à une température ne dépassant pas 5°.

Dans une autre préparation, 22·5 *gr* de lactone α-rhamnohexonique ont été traités par 9 *gr* de N_2O_3 dans 20 *cc* d'eau.

Le lendemain, les deux liquides réactionnels réunis ont été épuisés 6 fois à l'éther, et la couche aqueuse a été abandonnée au dessiccateur dans le vide sulfurique. Elle séparait successivement un produit cristallisé dont le poids total était de 30 *gr*, puis, après broyage dans l'alcool à 96°/₀ et lavage par le même solvant, de 27·5 *gr*. Ainsi purifié, le produit fondait entre 153 et 154°. Les eaux mères ont donné, après épuisement réitéré à l'éther et évaporation lente au dessiccateur, autres 5·8 *gr* de produit brut mais cristallisé. Des dernières eaux mères il nous a été impossible d'extraire aucune nouvelle portion de corps cristallisé.

Le produit se laisse recristalliser dans l'alcool à $96^0/_0$, le mieux par évaporation lente de ses solutions saturées. Le point de fusion ne s'élève plus par cette opération, mais se maintient à 153—154° comme pour le produit purifié seulement par essorage.

Le corps est bien soluble dans l'eau, moins dans l'alcool à $96^0/_0$ même chaud; dans les alcools dilués, par exemple à $80^0/_0$, il est mieux soluble. Dans aucun de ces solvants il ne se sépare par simple refroidissement de la solution saturée à chaud.

Analyse élémentaire:

Substance: I. 0·1862 *gr*; CO_2 0·2765 *gr*; H_2O 0·0984 *gr*.
II. 0·1690 *gr*; CO_2 0·2500 *gr*; H_2O 0·0846 *gr*.

$C_7H_{12}O_7$ (acide libre): Calculé C $40·37^0/_0$, H $5·81^0/_0$, O $53·82^0/_0$.
$C_7H_{10}O_6$ (lactone): Calculé C $44·19^0/_0$, H $5·30^0/_0$, O $50·51^0/_0$.
Trouvé I. C $40·50^0/_0$, H $5·93^0/_0$, O $53·57^0/_0$.
II. C $40·34^0/_0$, H $5·60^0/_0$, O $54·06^0/_0$.

Dosage du groupe carboxyle par titrage:

0·5404 *gr* de substance dissous dans de l'eau glacée ont été titrés par KOH $N/10$ ($f = 1·0149$) en présence de phénolphtaléine.

$C_6H_{11}O_5 . CO_2H$: Consommation calculée 25·6 *cc* de KOH.
Consommation trouvée 25·9 *cc* de KOH.

Pouvoir rotatoire. — Ainsi qu'il a été signalé plus haut, la valeur de la rotation spécifique de notre acide est fonction de la température. En employant un saccharimètre Frič dont nous contrôlions les indications par un polarimètre circulaire, nous avons trouvé pour une solution aqueuse à $6^0/_0$ et des températures croissantes les rotations spécifiques suivantes:

Température	$[\alpha]_D$	Température	$[\alpha]_D$
13° (6 minutes après dissolution)	+ 6·23°	33°	+ 4·30°
13° (après 1 heure)	+ 6·22°	33·2°	+ 4·25°
13° (après 2 heures)	+ 6·23°	38·2°	+ 3·72°
21·2°	+ 5·42°	43°	+ 3·19°
23°	+ 5·24°	48°	+ 2·75°
29°	+ 4·75°	52°	+ 2·32°
29·4°	+ 4·68°	57·1°	+ 1·85°

En portant ces chiffres dans un système de coordonnées on trouve que le pouvoir rotatoire de l'acide est en fonction linéaire de la température.

6-Céto-α-rhamnohexonate de baryum.

Lorsque à une solution concentrée d'acide cétorhamnohexonique on ajoute l'eau de baryte saturée à la température ordinaire, on n'obtient aucun précipité de sel barytique. La précipitation a lieu seulement après addition d'alcool et le sel obtenu est amorphe.

Pour préparer le sel de baryum à l'état cristallisé voici comment on procède: La solution aqueuse de l'acide est neutralisée à la température du laboratoire par de l'eau de baryte limpide (indicateur phénolphtaléine), puis filtrée et concentrée au bain-marie. Au cours de l'évaporation il se dépose le sel de baryum en beaux cristaux microscopiques formant des lamelles et des prismes. Le produit est essoré, séché d'abord au dessiccateur à la température ordinaire puis dans le vide à 100°.

Substance: I. 0·1401 *gr*; $BaSO_4$ 0·0589 *gr*.
II. 0·3240 *gr*; $BaSO_4$ 0·1374 *gr*.

$C_7H_{11}O_7Ba/_2$: Calculé Ba 24·90%.
Trouvé I. Ba 24·74%.
II. Ba 24·95%.

Le produit constitue donc le sel normal de baryum.

Pouvoir réducteur. — La liqueur cupropotassique est réduite par l'acide cétorhamnohexonique déjà à froid, rapidement à chaud.

Phénylhydrazone de l'acide 6-céto-α-rhamnohexonique.

On ajoute 1 mol. de phénylhydrazine récemment distillée à 1 mol. d'acide céto en solution aqueuse concentrée (0·8 *gr* de $C_6H_5NH.NH_2$, 1·5 *gr* d'acide céto, 10 *cc* d'eau). En peu d'instants le mélange s'échauffe spontanément et sépare un corps faiblement jaunâtre. La masse cristallisée est essorée, lavée successivement par peu d'eau, de l'alcool et de l'éther.

Le produit obtenu, qui fond entre 117 et 118°, a été analysé directement, parce que sa cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool ne donne pas de bons résultats.

Dosage d'azote:

Substance: 0·2210 *gr*; N_2 18·8 *cc* (750 *mm*, 21°).

$C_{18}H_{18}O_6N_2$: Calculé N 9·40%.
Trouvé N 9·50%.

La question de savoir si on est en présence d'une phénylhydrazone ou d'une phénylhydrazide cétorhamnohexonique a été tranchée par transformation du produit en sel de baryum: 0·8 *gr* de dérivé phénylhydrazinique ont été dissous dans le minimum d'alcool dilué. La solution filtrée sur de la carboraffine a été neutralisée à la température ordinaire par de l'eau de baryte (indicateur phénolphtaléine). Dès les premières additions de $Ba(OH)_2$ il se séparait un précipité microcristallin. Le produit a été essoré, lavé à l'alcool et à l'eau, puis séché d'abord sur une assiette poreuse et, ensuite, dans le vide d'un dessiccateur jusqu'à poids constant.

Analyse:

Substance: I. 0·1554 *gr*; $BaSO_4$ 0·0496 *gr*.
II. 0·1686 *gr*; $BaSO_4$ 0·0538 *gr*.
III. 0·2110 *gr*; N_2 14·2 *cc* (743 *mm*, 21°).

$C_{13}H_{17}O_6N_2Ba/_2$: Calculé Ba 18·78 %, N 7·66 %.
Trouvé I. Ba 18·78 %.
II. Ba 18·78 %.
III. N 7·44 %.

p-Bromophénylhydrazone de l'acide 6-céto-*α*-rhamnohexonique.

1·5 *gr* d'acide céto dissous dans le minimum d'eau sont additionnés d'une solution chaude et filtrée d'acétate de *p*-bromophénylhydrazine. Il se forme rapidement un produit cristallisé qu'on essore, lave à l'eau, par un peu d'alcool à 40 % et, enfin, par de l'éther. Rendement 2 *gr*. On purifie l'hydrazone par cristallisation dans l'alcool à 50 % chaud, où il se dissout aisément. Point de fusion: 130—131°.

Dosage d'azote:

Substance: I. 0·2184 *gr*; N_2 14·2 *cc* (745 *mm*, 20°).
II. 0·2122 *gr*; N_2 14·6 *cc* (733 *mm*, 18°).

$C_{13}H_{17}O_6N_2Br$: Calculé N 7·43 %.
Trouvé I. N 7·25 %.
II. N 7·62 %.

Oxime de l'acide 6-cétorhamnohexonique.

Ce dérivé prend il est vrai naissance, mais jusqu'ici nous n'avons pu l'obtenir à l'état pur, parce qu'il se forme simultanément un sel de l'acide avec 2 mol. d'hydroxylamine dont la séparation est pénible. Nous reviendrons sur l'oxime lorsque nous aurons préparé une quantité suffisante de matière première.

Formation d'iodoforme à partir de l'acide 6-céto-α-rhamnohexonique.

A 2 *gr* d'acide céto dissous dans quelques *cc* d'eau on ajoute à la température ordinaire tour à tour de l'iode dans KI et de la potasse caustique. Addition totale: 12·1 *gr* d'iode, 6·5 *gr* de KOH. Dès les premières portions d'iode on voit se séparer l'iodoforme en cristaux microscopiques dont le poids total est de 0·518 *gr*.

Transformation de l'acide 6-céto-rhamnohexonique en acide mucique.

1 *gr* d'acide céto et 60 *cc* d'acide azotique ($d = 1·15$) furent évaporés, dans un verre à précipiter, au bain-marie, au tiers du volume initial. Le lendemain, on trouva un dépôt de cristaux caractéristiques qu'on lava par peu d'eau, sécha à 105°. Leur poids était de 0·466 *gr*.

L'identité du produit avec l'acide mucique a été prouvé par le point de fusion (212—213°), la transformation en phénylhydrazide double et en pyrrol.

Phénylhydrazide double: 0·25 *gr* de produit, 0·25 *gr* de phénylhydrazine 0·4 *gr* d'acétate de sodium et peu d'eau ont été chauffés pendant 1 heure dans un bain-marie bouillant. Les cristaux obtenus ont été lavés à l'alcool et à l'éther.

Le point de fusion a été trouvé entre 241—242° (après immersion du tube capillaire dans un bain préalablement chauffé), ce qui concorde avec les indications de la littérature pour la phénylhydrazide double de l'acide mucique.

Transformation en pyrrol. — L'acide a été converti en sel ammonique (au moyen de carbonate d'ammonium), puis évaporé à siccité. Le résidu sec donnait déjà par faible calcination avec la plus grande facilité des vapeurs colorant en rouge violet un copeau de bois de pin humecté d'acide chlorhydrique concentré.

Institut de Chimie organique
de l'École Polytechnique tchèque à Prague
(Tchécoslovaquie).

NEW BOOKS.

F. Běhounek and J. Heyrovský: **Úvod do radioaktivity.** (Introduction to radioactivity.) — Pp. 116, 58 fig., 7 plates and 5 tables. — Published by the Jednota Čs. matematiků a fysiků, Series "Kruh", Vol. 9, Praha, 1931. — Kč 24.

This is the first book on radioactivity in all its different aspects written by Czech authors, though radium was discovered in uranium ores of Bohemian origin, which still supply the world with radium preparations containing the least quantity of the isotopic members of the thorium family.

The aim of the authors was to give into the hands of the uninitiated student and of the general reader interested in science a guide which would enable him to study with profit the more advanced text-books, but parts of the book are meant also as a short manual to be used by students attending the laboratory exercises conducted by the writers in the Charles' university.

It is very apt that the authors have dedicated their little volume to the memory of their distinguished teacher, the late Professor B. Kučera, who was the first Czech worker in the field of radioactivity, and a very active promoter and organizer of the Czechoslovak State Radiological Institute at Prague. The book is adorned with his full page portrait, and also with those of H. Becquerel, M. Sklodowská-Curie, P. Curie, Lord Rutherford, F. Soddy and Sir William Ramsay.

The book is divided into following sections: 1. Discovery of radioactivity. 2. Radioactive transformation. 3. Structure of atoms and atomic numbers. 4. Transmutability of elements. 5. Isotopy. 6. Making of radioactive preparations. 7. Use of radioactive substances. 8. Physical and chemical effects of radioactive radiations. 9. Their physiological effects. 10. Radioactivity and geophysics. 11. Cosmic radioactivity. 12. The state radium mines. 13. Methods of measurement. A list of 27 text-books and monographs bearing on radioactivity is appended. The presentation of the matter is very vivid and clear. Stress is laid on the experimental side of the subject, directions being given how to perform the experiments described with quite simple means. In comparison with other books of this kind the chapters 7, 9 and 12 are a unique feature of this volume, which is richly illustrated with diagrams and photographs throughout; in this respect the reviewer calls special attention to the beautiful photographs demonstrating the influence of radioactive radiation on the growth of plants and the germinating of seeds, and to the cardiogram showing the restoration, by radon, of the automatic activity of a frog's heart which had previously been paralyzed owing to lack of potassium.

The reviewer wishes, however, to correct a few statements. E. g., though he is aware, that no one knows exactly how we have to imagine the actual electronic structure of the higher atoms, the figure 18 representing the structure of uranium, as well as the distribution of electrons in the successive levels given on p. 36, does not correspond to the present state of our knowledge, even if the picture is expressly stated as hypothetical. In the chapter on cosmic radioactivity **Vegard's** theory of the auroral green line 5577·35 Å is mentioned without paying due attention to the work of J. C. **McLennan**, by which this theory was actually overthrown, the line having been obtained in the laboratory with pure oxygen under reduced pressure.

The authors cling still to the originally proposed Czech expression for the half-value period ("poločas" = half-time) which is logically unsound, though they use a more appropriate expression for the thickness of the absorbing layer which reduces the original intensity of radiation to half its value (halving thickness), and has therefore logically a similar significance to the half-value period.

These critical remarks, as well as several misprints which could easily have been avoided by more careful proof-reading, do not really diminish the obvious merits of this small book, which is well balanced, and can be warmly recommended as a source of information and guide to those for whom it was intended

A. Šimek.

Giovanni Semerano: **Il Polarografo, sua teoria e applicazioni.** (The Polarograph, its theory and applications.) Padova, Libreria Editrice A. Draghi di G. Randi Fu C. B. 1932-X. 8°, pp. IV + 207 with 31 figs. Lire 16.

To the readers of "Collection" the numerous "Researches with the dropping mercury kathode" will be known, as regards their manifold applications in theoretical and practical electrochemistry. In these researches the capillary electrode is applied, which was originally used by Professor B. Kučera for electrocapillary measurements analogous to the Lippmann electrometer method. Professor J. Heyrovský was first to measure the current passing through the dropping mercury kathode, and showed that this current furnishes excellent means for qualitative as well as quantitative analysis. To automatize this sort of analysis, Professor J. Heyrovský in collaboration with Professor M. Shikata of the Kyoto University has invented a machine "Polarograph", which registers photographically the current-voltage curves from the shape of which analytical deductions are drawn. Hence the name "polarographic analysis".

As the communications dealing successfully with this method are rapidly growing — having reached at the beginning of the year 1932 over 100 publications — Dr. G. Semerano, himself a skilful polarographist at the University of Padova, compiled the work already done into the above titled monograph. Compared with the shorter booklet published on the same topic in 1928 by Professor S. Prát (Abderhalden Handbuch), the 207 pages show the rapid growth of polarographic investigations, which, as the author emphasizes in the preface, extend from analytical and pure chemistry to physiology and biology, medicine, pharmaceutics, physics and to industrial problems in the chemistry of sugars, fermentation products, petroleum industry, colours etc.

All these applications as well as the underlying electrochemical and physical principles are well explained in the book, which is, however, far from being a mere compilation. Thus the author proceeds further in the mathematical analysis of current-voltage, i. e. "polarographic" curves, giving in chap. III. an original deduction and calculation of the curvature and taking new aspects to the relationship of the intensity and resistance.

The monograph is adorned with many distinctly drawn diagrams and well reproduced polarograms, besides a good photograph of the latest type of "Polarograph" as manufactured by its Prague makers Dr. V. and J. Nejedlý.

The book is concluded with a complete *"Bibliografia Polarografica"* and gives throughout its reading full information and advice so as to instruct a beginner in the technique of polarography. It may be warmly recommended to all interested in electrochemistry or in the evolution of physical methods of chemical analysis.

Dr. Fr. Schacherl,
Rome.

B. N. Menšutkin: **Химия.** (Chemistry.) State editorship — Moscow — Leningrad. Part. I. (1931) pp. 304, price 2 rubl; Part II. (1932) pp. 136, price 1 rubl.

This extraordinary and outstanding textbook Professor B. N. Menšutkin's, who is the not less renowned son of the famous russian chemist N. A. Menšutkin, is a typical product of Soviet Russia's modern industrialization tendencies connected with the educational scheme for broadest classes. The "five years programme" wants masses of technical chemists, who have to gain quick training in "workmen's faculties", so called "rabfaky", and by joining institutions for "teaching at a distance". The textbook is put forward by the "Institute of Metallurgy", which fosters such teaching at a distance, and is intended for "future metallurgical engineers and other workers in various branches of applied chemistry". In the preface the author hints the probable future enormous increase of the Soviets' chemical industry, especially in common salt utilization, in the preparation of light metals of modern metallurgy like beryllium, magnesium and aluminium, and emphasizes the great need of nitrogen fixation and preparation of fertilizers. The author's great task to teach a beginner possessing a comparatively low general education is no doubt a hard one. Yet Professor Menšutkin is able to master the appropriate method of teaching by dividing the matter into "themes" and subdividing these into (5 to 7) "lessons"; moreover the reader is forced to a constant repetition of the knowledge already dealt with by the insertion of chapters on "control-work" in which questions, problems and summaries are given. Thus the first "theme" is entitled "the fundamental ideas and laws of chemistry", the second "oxygen, hydrogen and their compounds", the third "aqueous solutions and their properties", the fourth and fifth of part I. comprizes the "more important nonmetals", whilst the part II. contains three "themes" concerning "light" and "heavy metals". The text-book bears throughout the sign of the author's sound pedagogical and psychological sense, which reflects itself — apart from the division — in a very suggestive way by emphasizing the greater or minor importance of laws and rules through the thickness of block-letters and occasional framing of sentences by thick lines. Also the illustrative diagrams and figures are well chosen and drawn, yet it is to be regretted that the poor paper and consequent bad print spoils so much of their neatness. Still the price of the book of 440 pages (= 3 rubl = ca. \$ 1·5) is, notwithstanding its bad external quality, not expensive at all. Somewhat striking is the use of several colloquial and common expressions, abbreviations and new terms unusual in the vocabulary of prewar scientific chemistry, which explains itself by the standard of public for whom the lines are intended.

Examples of this are "očnik" (очник) and "zaočnik" (заочник) for the present and distant pupil, or "utočněnië" (уточненiе) which may express 'exactness' and neologisms of the type "osoaviachim" (осоавiахим) abbreviated from "obščestvo sodëistvia aviacii i chimii" (society for the promotion of aeronautics and chemistry).

In reading the book and following closely the schematic and mnemotechnical way in which an imposing deal of faultlessly described knowledge is presented, we feel convinced that the difficult problem how to teach chemistry a distant pupil is solved as completely as it ever possibly could. *B. Gosman.*

A. Hamsík and O. Wagner: **Lékařská chemie.** Učebnice pro mediky a příručka pro praktické lékaře. Část IV. Biochemie. (Medical Chemistry. A textbook for students of medicine and a manual for physicians. Part IV. Biochemistry.) Edited by the authors, printed by Dr. E. Grégr and Son, Prague 1932. Pp. 428. Kč 90·—.

To write a good textbook of chemistry for a relatively little group of interested readers within a small nation as ours is not an easy task. There are not enough purchasers for a detailed, up to date textbook the production of which is very expensive, and, on the other hand, a quite concise manual cannot consider adequately all advances of science and becomes only an aid to pass examinations whereafter it is laid aside. We are ever in need of inexpensive compendia of medium size which would serve not only as textbooks for students, but also as manuals consulted even after the examination to gather information from them on actual questions which may interest the reader. Of course, such books must be written very carefully, the matter being selected cautiously, in order to spare place and not to lose clearness. Notwithstanding this the last advances of science must be duly respected.

The textbook of biochemistry under review is a standard type in this respect. The authors compiled in it all the rich material of this section of chemistry important to medical students as well as to physicians in a concise form indeed, but fully and clearly at the same time so that the study even of complicated questions is facilitated considerably. Everywhere also the most modern problems are mentioned and even unsettled questions and such are very many still in biochemistry are commented upon, the reader being incited to follow the advance of the science. The original literature is not quoted fully, but the more important authors are always mentioned, also the Czech workers being respected who are often overlooked abroad. It is to be praised, however, that this is done very critically and without any exaggeration which would be unjust to foreign authors.

The book presupposes, of course, a good knowledge of elementary inorganic, organic and physical chemistry, as well as laboratory experience in analytical chemistry and organic synthesis. It treats first quite shortly inorganic elements and compounds composing the animal organism devoting more room to organic compounds. The system used is based on the biochemical relationship of the compounds differing rather essentially from the usual classification. A more detailed treatment is given to fats, lipoids, carbohydrates, hydro-aromatic compounds, amino acids, proteins, animal colouring-matters and enzymes.

In the second part the composition of cells, tissues, organs and body fluids is explained whilst the third part is devoted to so called dynamical biochemistry dealing especially with the metabolism, the chemical processes accompanying breathing, muscular and nerve activities, etc.

In the chapter on fats a table of constants characterizing these substances is included. In that on sugars the configuration and genetic connection of monosaccharides is given in a tabular summary due to Karrer and attention is paid to modern theories on the cyclic nature of sugars (Haworth). It would have been profitable, for the sake of clearness, when at least some of the formulae of this author would have been given, in order that the reader might more easily understand how to convert the older formulas into the new ones. Modern theories of the structure of complex polysaccharides are also given. A due consideration is paid to sterols because of their important relation to vitamins. These and the enzymes is given full attention and even the last researches of Windaus on the crystallized vitamine $D_1^a D_2$ are rightly appreciated. From the very extensive field of the chemistry of ferments actually only the most important parts are selected, the modern methods of isolation and the action of activators being discussed. Finally the antigenes and antibodies and their properties, the agglutination and precipitation reactions, etc. and the phagocytosis are explained.

The second part treats first the composition of the cell. Then follows a biochemically very interesting, concisely and exhaustively written chapter on colloids, their preparation, coagulation, protective colloids and agglutination, after which the surface phenomena, adsorption, orientation of molecules in interfaces, viscosity, osmotic pressure and concentration of hydrogen ions are pasing in review. Then the authors describe the composition of blood and the blood forming organs, the connective tissues, muscles, nerves and in more detail the organs of internal secretion (thyroid gland, hypophysis, sexual glands, adrenal glands, thymus etc.). A special chapter is devoted to the skin and the products of its glands (sweat, milk etc.). The products of the glands of the digestive and urinary tract, as well as the composition of normal and pathological urine are treated not less conscientiously.

The third part on the biochemical processes in organism contains chapters on respiration, biological oxydation and reduction, on metabolism and its disturbances. In this respect first the fats, then the carbohydrates, the digestion of proteins, the decomposition of amino acids, the exchange of nucleides, the synthesis of purine in organisms, the metabolism of cholesterol of phosphatides, cerebrosides, bile acids, blood pigment etc., and finally the mineral metabolism (alkali metals, calcium, magnesium, phosphoric acid, iron, etc.) and the water balance are discussed.

Attention is paid further to chemical processes accompanying the activity of muscles and nerves, the starving hunger and the basal metabolism. Special mention deserve the last chapters on the normal food of man to which a table of composition and energy content of the chief victuals is appended.

The book is written in a clear and interesting style and will be used with profit also by organic chemists concerned with biochemical problems; moreover, questions of general interest, as for instance the nutrition of man treated on modern lines, will surely attract a much wider circle of readers than is indicated modestly in the title.

Very few statements which are erroneous should be corrected in a future edition, e. g. the side chain in the formula of adrenaline in meta- and not in ortho-position. The reviewer thinks that the new Czech term for carbohydrates (uhlovodany) is no better than the old hybrid form (uhlohydráty); neither of them defines correctly the true chemical character of these substances. Thus the original term, which has been generally adopted, should be retained. *J. Frejka.*

ERRATA.

In the article "A physico-chemical study of the rare earth sulphates" by B. Brauner and E. Švagr the following misprints are reported:

p. 65, 11th line from below, instead of 180·47, 5·13 read 190·47, 6·13;

p. 67, 4th line from above, instead of $A_{60} = 12·18$, $A_{60} = 13·78$ read 12·78, $A_{120} = 13·78$;

p. 67, 12th line from above, instead of $A_{60} = 30·15$, $A_{120} = 30·62$ read $A_{60} = 10·22$, $A_{120} = 10·65$;

p. 68, 12th line from above, instead of $A_{60} = 12·06$ read 12·86;

p. 68, 13th line from above, instead of "the same results are obtained" read "the same series is obtained".

In the arcticle "Influence of chlorine and bromine on the glow of phosphorus" by J. Krejčí and F. Schacherl the following misprints are reported:

p. 110, 19th and 24th line and p. 111, 2nd line instead of "potassium permanganate" read "potassium chromate";

p. 110, 12th line to "potassium oxalate" add 15) and 14th line to "(Kahlbaum pro analysi)" add 16).

In the article "A preliminary note on the influence of sulphur dioxide on the glow of phosphorus" by A. Bláha and F. Schacherl on p. 69, in Fig. 1 exchanged curve 2. for 3.

CZECHOSLOVAK STATE MINING AND SMELTING ESTABLISHMENTS.

Central Czechoslovak State Selling Department for Mining and Metallurgical Products

(Státní prodejna báňských a hutnických výrobků)

PRAGUE II., VÁCLAVSKÉ NÁM. 72.

Telephone: 36751, 36752. Telegrams: Stapro Praha.

is able to deliver

From The **State Mines at Příbram:**

lead products, all types of lead tubing and plates; iron and steel wire ropes, both untreated and zincplated; litharge; lead and silver.

From The **State Management in Jáchymov (St. Joachimsthal):**

radium preparations and uranium colours. Radium sulphate is filled into needles or cellules, which are kept in tubes or other radiophores; Radium chloride is the suitable source for emanation. The state guarantees for the estimation of samples, controlled both in the state factory as well as in the State Radiological Institute, which issues certificates as to the content of radium. Full information to be obtained at the Ministerstvo Veřejných Prací (Ministry of Public Works), Odbor VII. (Central Administration of State Mines & Smelting Works).

From The **State Salines in Prešov:**

finest crystallized common salt (vacuum salt).

From **The State Mines in Slatinské Doly:**

Table salt, common salt and rock salt for cattle.

From The **Iron and Steel Works in Podbrezová,** Slovakia:

oxygen in cylinders of our own make; other cylinders also filled. Tenders invited for any of the above articles.

All information given by the

CZECHOSLOVAK DEPOT for MINING and SMELTING PRODUCTS, Prague II., Václavské nám. 72.

Lignite from the Czechoslovak State collieries in **Most** (Brüx) and black coal from the Wenceslas mine in **Poruba** delivered by the

CENTRAL COAL DEPOT OF THE STATE MINES

(Ústřední prodejna uhlí ze státních dolů), PRAGUE II., Lützowova ul. 8.

Telephone: 35477, 35478, 21425. Telegrams: Státouhlí—Praha.

ETABLISSEMENTS ŠKODA
SECTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE.

Chaudières de cuisson pour la fabrication des savons ordinaires et de toilette.

Installations pour l'extraction de la glycérine des lessives usées.

Installations pour la saponification des graisses.

Appareils pour la rectification de la glycérine.

Installations pour la fabrication des engrais d'os et de la colle d'os.

INSTALLATIONS D'HUILERIES MODERNES:
a) avec presses à étages ou à filtres,
b) avec extracteurs à travail continu
c) avec extracteurs rotatoires de construction spéciale.

Raffinage d'huiles.

Autoclaves à haute pression brevet Köhler et petits autoclaves de laboratoire.

Appareils pour la distillation des acides gras et pour autres usages chimiques.

Installations complètes pour l'imprégnation du bois. - Installations des fabriques de tanin. - Installations des tanneries. - Installations pour la cristallisation de la soude carbonatée.

Appareils désinfecteurs fixes ou mobiles.

Appareils désinfecteurs pour tramways et voitures de chemin de fer.

Divers appareils en fonte résistante aux lessives et aux acides, en aluminium, en cuivre, etc.

DIRECTION GÉNÉRALE ET COMMERCIALE
A PRAGUE.

**Vychází měsíčně. — Odpovědní redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský.
Tiskne »Politika« v Praze. – Novinová sazba povolena ředitelstvím pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929.**

ETABLISSEMENTS ŠKODA

SECTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE.

Chaudières de cuisson pour la fabrication des savons ordinaires et de toilette.

Installations pour l'extraction de la glycérine des lessives usées.

Installations pour la saponification des graisses.

Appareils pour la rectification de la glycérine.

Installations pour la fabrication des engrais d'os et de la colle d'os.

INSTALLATIONS D'HUILERIES MODERNES:

a) avec presses à étages ou à filtres,
b) avec extracteurs à travail continu
c) avec extracteurs rotatoires de construction spéciale.

Raffinage d'huiles.

Autoclaves à haute pression brevet Köhler et petits autoclaves de laboratoire.

Appareils pour la distillation des acides gras et pour autres usages chimiques.

Installations complètes pour l'imprégnation du bois. - Installations des fabriques de tanin. - Installations des tanneries. - Installations pour la cristallisation de la soude carbonatée.

Appareils désinfecteurs fixes ou mobiles.

Appareils désinfecteurs pour tramways et voitures de chemin de fer.

Divers appareils en fonte résistante aux lessives et aux acides, en aluminium, en cuivre, etc.

DIRECTION GÉNÉRALE ET COMMERCIALE
A PRAGUE.

Vychází měsíčně. -- Odpovědní redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský.
Tiskne »Politika« v Praze. - Novinová sazba povolena ředitelstvím pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929.

COLLECTION

DES TRAVAUX
CHIMIQUES
DE TCHÉCOSLOVAQUIE

OF CZECHOSLOVAK
CHEMICAL
COMMUNICATIONS

RÉDIGÉE ET PUBLIÉE
PAR

EDITED AND PUBLISHED
BY

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ

SOUS LE PATRONAGE DE LA

UNDER THE PATRONAGE OF THE

REGIA
SOCIETAS SCIENTIARUM BOHEMICA

1932

ANNÉE IV YEAR

No. 6

JUIN

JUNE

PRAGUE

Tiskárna »Politika«

PUBLICATION MENSUELLE
SUBVENTIONNÉE PAR LE MINISTÈRE
DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE DE LA
RÉPUBLIQUE TCHÉCOSLOVAQUE.

PUBLISHED MONTHLY
WITH THE AID OF THE
BOARD OF EDUCATION OF THE
CZECHOSLOVAK REPUBLIC.

TABLE DES MATIÈRES: - CONTENTS:

B. BRAUNER and E. ŠVAGR: A physico-chemical study of the rare-earth-sulphates. — Part II. — Theoretical conclusions . . . . p. 239

C. KULLE: Concentration of polonium *(RaF)* from the active lead nitrate . . . . p. 247

V. HANOUSEK et V. PRELOG: Synthèse de l'acide isonipécotique . . . . p. 259

E. VOTOČEK et O. LEMINGER: Sur la β-phénoéthylhydrazine . . . . p. 271

E. VOTOČEK et F. VALENTIN: Notices phytochimiques. I. Sur les glucides de la gomme de Viscaria vulgaris (Lychnis Viscaria *L.*) . . . . p. 282

LE JOURNAL THE JOURNAL

COLLECTION

des travaux chimiques de Tchécoslovaquie

of Czechoslovak chemical communications

paraît une fois par mois. Le montant de l'abonnement annuel est fixé à l'équivalent de 26 francs suisses et peut être adressé à l'une des adresses suivantes:

appears monthly; the annual subscription equivalent to 26 Swiss Francs may be sent to one of the following addresses:

DEUTSCHLAND, DANMARK, NORGE, SVERIGE: 21 RM. Otto Harrassowitz, Leipzig C. 1., Querstrasse 14.

FRANCE: 120 Frs, Les Presses Universitaires de France, 49, Boulevard St. Michel, Paris (V.).

GREAT BRITAIN: £1, Mr. W. Muller, 26, Hart Street, London W. C. 1.

JAPAN: 11 Yen, Marusen Company, Ltd. 6, Nihonbashi, Tori-Nichome, Tokyo.

UNITED STATES OF AMERICA: $ 5, International Art & Science Book Co., 192 Broadway, New York, N. Y.

Č. S. R.: 170 Kč, Dr. J. Heyrovský, Prague II, Albertov 2030.
Postal Check No 89.262.

Rédacteurs et éditeurs: Editors and Publishers:

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ,

professeur de Chimie organique à l'École Polytechnique tchèque
Prague II, Trojanova 13.
Tchécoslovaquie.

Professor of Physical Chemistry, Charles' University
Prague II, Albertov 2030.
Czechoslovakia.

A PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE RARE-EARTH-SULPHATES. — PART II. — THEORETICAL CONCLUSIONS

by B. BRAUNER and E. ŠVAGR.

Adjoining to the experimental part of this work (see Part I, this journal *4*, p. 49 [1932]) we now proceed to theoretical conclusions, arrived at from the rows of numbers obtained, in which we find some regularities.

I. Hydrolysis expressed by Conductivities of the Sulphate Solutions.

Formerly — say twenty years ago — electrolytic conductivity was regarded as expressing chiefly the ionic concentration, but since the general acceptance of the work of P. Debye and E. Hückel[1]) the conductivity must be regarded as a very complicated function of the ionic concentration; in the case of rare earth solutions hydrolysis makes the matter still more complicated.

Besides the conductivity change due to the "normal" dilution v 32 to v 1024, we tried to measure the conductance at higher dilutions, as already Jones and Allen[2]) determined the conductivity of yttrium sulphate at $v = 6·49$ up to $v = 13291$.

We find that the following twofold determination of the conductivity at $v = 1024$ is important with regard to the question of hydrolysis: First the normal conductivity at v 32 — v 1024, made regularly in 4 hours' interval (row *b*, Table I.). After this a new quantity of the sulphate, corresponding to $v = 1024$ was weighed out and the values found were as a rule smaller than those obtained after four hours of diluting the solution from v 32 to 1024 (i. e. five times) as given in row *c*, Table I. The following table computes all conductivity data found in Part I, in which all numbers are given obtained in the determination of the conductance from $v = 32$ to $v = 16384$ and the differences which exist between several of the more important data.

---

[1]) *Phys. Z. S. 24*, 305 (1923).

[2]) Jones and Allen, *Abeggs Handb.* III. 1. p. 330.

Table I.

		Sc	Hydrol.	*Y*	*La*	*Ce*	*Pr*	*Nd*	*Sm*	*Gd*	*Tb*	*Er*	*Yb*		
	r	*λ* →													
	↓	↓													
a	32	27·82		36·86	34·35	33·81	33·86	34·46	33·95	36·40	35·14	37·28	39·77		*a*
	64	33·52		43·60	41·16	40·94	40·38	41·11	41·84	43·34	41·60	44·45	47·03		
	128	41·10		52·66	49·72	50·18	48·65	50·20	47·54	53·30	50·42	53·48	55·70		
	256	49·38		62·74	60·26	61·06	59·65	60·36	58·62	61·35	59·44	63·82	66·10		
	512	60·20		75·61	73·76	74·97	71·78	72·60	70·66	74·28	71·53	76·28	78·57		
b	1024	80·18 →	85·8	90·80	88·00	89·47	87·42	87·81	85·10	87·94	86·77	92·01	95·11		*b*
c	1024	—		85·91	86·06	83·80	84·07	84·37	83·30	84·35	—	—	90·66		*c*
	2048	105·2		98·95	99·49	98·50	98·56	98·53	98·35	98·35	102·7	101·8	102·1 →	104·1	
	4096	142·2		110·8	112·7	112·2	112·8	112·3	112·2	111·4	119·4	125·8	117·5 →	119·1	
	8192	185·3		119·2	113·7	123·2	123·0	123·0	122·2	121·7	133·6	143·7	127·3 →	129·8	
d	16384	202·6 →	228·8	127·7	116·0	131·3	130·8	130·8	130·0	123·0	173·0	188·4	136·2 →	139·3	*d*
b — *a*		52·36		53·94	53·65	55·66	53·56	53·35	51·15	51·54	51·63	54·73	55·34		*b* — *a*
c — *a*		—		49·05	51·71	49·99	50·21	49·91	49·35	48·13	—	—	60·98		*c* — *a*
d — *b*		122·4		36·3	28·0	41·8	43·4	43·0	44·9	41·1	86·2	96·4	44·2		*d* — *b*
d — *c*		—		41·2	29·9	47·5	46·7	46·4	46·7	51·7	—	—	45·5		*d* — *c*
d — *a*		90·8		90·2	81·6	97·5	96·0	96·3	96·1	99·3	137·9	151·7	97·4		*d* — *a*
b — *c*		—		4·89	1·94	5·67	3·35	3·44	1·80	3·41	—	—	4·45		*b* — *c*

First we see that scandium as the "most negative", which posseses the smallest atomic weight, shows in its sulphate solutions the smallest conductivity for $v = 32$: $\lambda = 27{\cdot}82$ and for $v = 1024$ another minimum number $\lambda = 80{\cdot}18$.

The other rare earth elements show values for λ, v 32, varying between $Ce = 33{\cdot}81$ and $Yb = 39{\cdot}77$ and for v 1024, varying between $Sm = 85{\cdot}10$ and $Yb = 95{\cdot}11$.

This time we give also values found for $v = 1024$ to $v = 16394$, for they enabled us to find hydrolysis for dilutions above $v = 1024$. The numbers given for $b - c$ stand as a kind of expression for hydrolysis. Cerium, an element giving higher valency salts, i. e. those of Ce^{IV}, into which it may be partly converted, shows for $b - c$ the high value 5·67.

But even in such cases, where values $(b - c)$ are wanting for Sc, Tb and Er, the high values of $d - a$ for $Tb = 137{\cdot}9$ and for $Er = 151{\cdot}7$ indicate a considerably high hydrolysis. For Sc the values from $v = 32$ to $v = 16.394$ are comparatively very condensed $(d - a = 90{\cdot}8)$, but for others they extend from Sm (81·6) to Tb (151·7). If we assume for e of Sc $\lambda = 75{\cdot}4$, we obtain for $e - a$ 47, a minimal value against that of ytterbium equal to 90·66; again for Sc $d - c = 128$, which is a maximum for the whole series. Other highest values indicating hydrolysis, viz d, are those of Tb equal to 173·0, Er 188·4 and for Yb 136·2 to 139·3.

II. Hydrolysis expressed by the Inversion of Saccharose.

The constants K of the velocity of inversion were thus calculated:

$$K = \frac{2{\cdot}30}{t_2 - t_1} \log_{10} \frac{\alpha_{t_1} - \alpha_\infty}{\alpha_{t_2} - \alpha_\infty} = \frac{2{\cdot}30}{t_2 - t_1} \log_{10} \frac{S_{t_1}}{S_{t_2}}$$

where S_{t_1} and S_{t_2} are the concentrations of saccharose present after the time t_1 and t_2. The concentration of saccharose after the time t is proportional to the difference of the angle of rotation α_t, observed after time t and the angle of rotation after practically infinite time when all saccharose is inverted; thus for S_t the difference $\alpha_t - \alpha_\infty$ is to be substituted. Now the specific rotation of invert sugar, $[\alpha] = -20{\cdot}02$; our solution was a 10% one and the polarimetric tube was 20 *cm* long; thus the angle to be observed after $t = \infty$ has to be $-20{\cdot}02 : 5 = -4{\cdot}00^0$ which is α_∞. Similarly from the specific rotation of the 10% saccharose solution the angle observed at the beginning of hydrolysis comes out to be $+65{\cdot}95 : 5 = +13{\cdot}19$, which is α_0. The time t has been substituted in minutes. The "velocity constants", of course, increase with time as the hydrolysis progresses.

We expressed at first all data obtained for the inversion on one graph, but the curves covered each other that they could not be distinguished. After this the curves were picked out separately in two figures (1, 2) each, those for terbium having been left out, owing to some irregularity.

The data obtained and expressed in this way are given Table II. and plotted in the graphs Fig. 1 and 2.

Table II.

Velocity constants in 10^{-5} of inversion of $10\,\%$ saccharose at 100^{0} C.

n/64		*n*/128		*n*/64		*n*/128	
$La_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$				$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$			
t in *h*		*t* in *h*		*t* in *h*		*t* in *h*	
4	103	4	73·8	4	98·3	4	54·8
6	158	6	118	6	158	6	109
8	250	8	225	8	259	8	221
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$				$Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$			
4	205	5	177	4	109	4	76·3
6	305	8	338	6	257	6	163
8	485			8	509	8	144
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$				$Er_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$			
3	113	4	103	4	170	4	89·5
4·5	178	6	193	6	284	6	253
6	232	8	280	8	347	8	366
8	355						
$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$				$Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$			
3	129	3	112	4	261	4	148
5	207	4·5	150	6	433	6	318
6·5	313	6	214	8	505	8	362
8	382	8	286				
$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$				$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$			
3	146	3	121	4	198	4	147
4·5	244	4·5	168	6	328	6	242
6	340	6	279	7·5	458	7·5	352
7	427	7	381	8	318	8	202
8	405	8	304				

$Th(SO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$

			K
n/64	after 1 h. *α*	180·85	6000
n/128	»	181·10	5300
n/256	»	184·34	2500

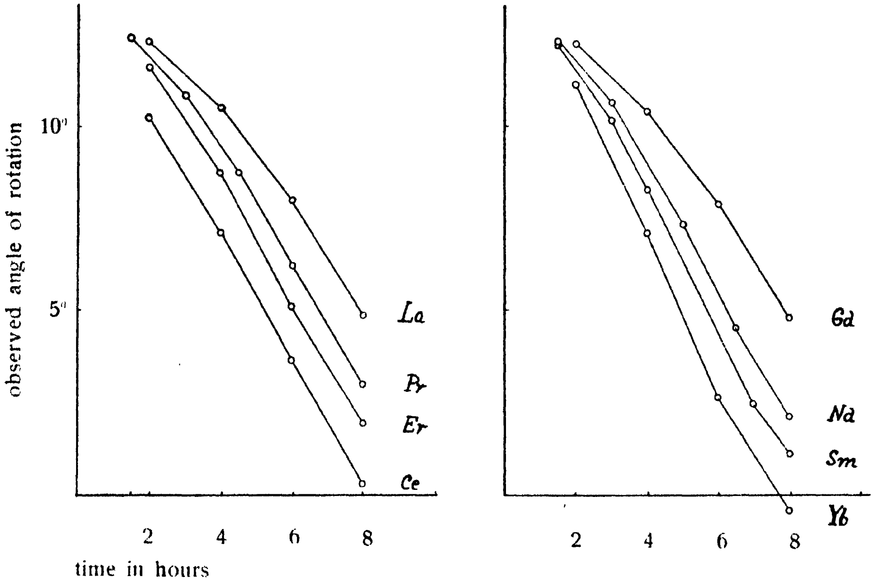


Fig. 1.

Effect on inversion of saccharose due to hydrolysis of *n*/64 rare earth sulphates.

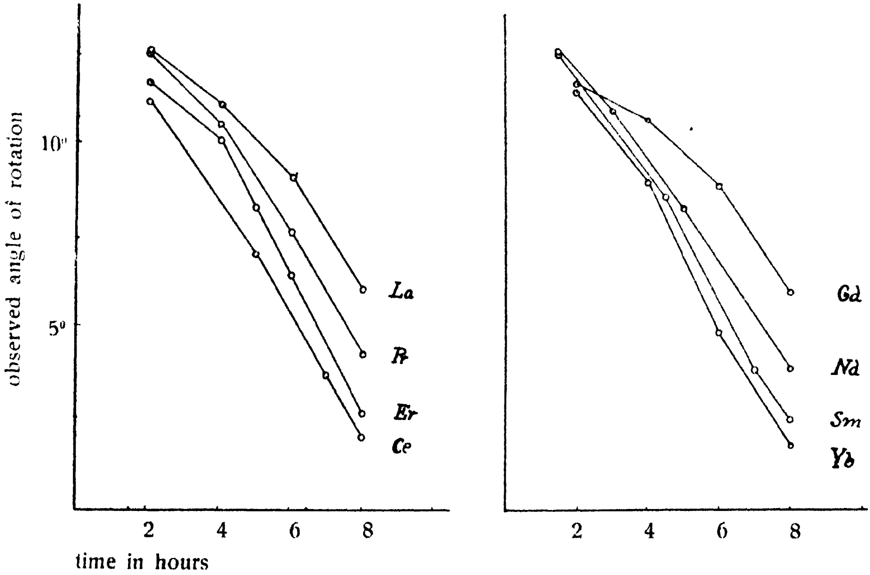


Fig. 2.

Effect on inversion of saccharose due to hydrolysis of *n*/128 rare earth sulphates.

The arrangement in Table II. shows that the hydrolysis due to inversion is minimal for *La*, but it is not followed by *Ce*, which goes out of the regular order, probably partly owing to its slight oxidation, hereby becoming less positive. This irregularity we have noticed already in the conductance. Then follow in regular order the less and less positive elements *Pr*, *Nd*, "*61*"*) and *Sm*, after which a discontinuous change to the very positive *Gd* is observed in a value very close to the most positive *La*.

From the regular order, which the elements *La*, *Pr*, *Nd* and "*61*" follow, it seems that the last one ends in the seventh group of the periodic system.

It is a great pity that we do not know the behaviour of europium, an extremely rare element and of the elements *Dy*, *Ho*, *Tu* and *Lu* in order to survey the 9th series; however, the position of the elements *Eu* and *Gd* makes it probable that the position of the elements *Sm*—*Er* in the ninth group is justified. (Compare Table III.)

Table III.

Place of the Rare-Earth Elements in the Periodic Table.

Groups:	I	II	III	IV	V	VI	VII
			Sc 21				
			Y 39				
8th series			*La* 57	*Ce* 58	*Pr* 59	*Nd* 60	— 61
9th „	*Sm* 62	*Eu* 63	*Gd* 64	*Tb* 65	*Dy* 66	*Ho* 67	*Er* 68
10th „	*Tu* 69	*Yb* 70	*Lu* 71	*Hf* 72			
12th „			*Ac* 89				

---

*) Illinium or Florentium.

III. Hydrolysis expressed from catalysis of Methyl Acetate:

The mode of carrying out the respective determinations was described in Part VI. of the first paper. It should be remarked that the titration of acetic acid set free by hydrolysis of the system in a sealed vessel at 100° C was performed with $n/50$ $NaOH$ after first adding methyl acetate to the cool liquid, and then after one hour's, two hours' and after 90 hours' boiling, so that it could be assumed that the reaction even in the presence of the most basic earths went practically to the end.

The following results were obtained with the respective sulphates at the dilution $n/32$.

La 60^m, $K = 124.10^{-6}$; La 120^m, $K = 112.10^{-6}$; mean 118.10^{-6}
Ce 60^m, $K = 144.10^{-6}$; Ce 120^m, $K = 145.10^{-6}$; mean 145.10^{-6}
Pr 60^m, $K = 384.10^{-6}$; Pr 120^m, $K = 395.10^{-6}$; mean 389.10^{-6}
Nd 60^m, $K = 440.10^{-6}$; Nd 120^m, $K = 448.10^{-6}$; mean 440.10^{-6}
Sm 60^m, $K = 149.10^{-5}$; Sm 120^m, $K = 150.10^{-5}$; mean 150.10^{-5}
Gd 60^m, $K = 197.10^{-6}$; Gd 120^m, $K = 195.10^{-6}$; mean 196.10^{-6}.

From the constants K hydrolysis may be calculated, after Ley, according to the formula

$$p\,^0/_0 = \frac{100\,Kr}{C},$$

where C denotes the corresponding effect due to pure HCl.

The following series has thus been obtained:

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd . . .	Y
0·48$^0/_0$	0·59$^0/_0$	1·59$^0/_0$	1·80$^0/_0$	6·14$^0/_0$	0·80$^0/_0$	2·57$^0/_0$

It is interesting to compare the hydrolytic constants, or the degree of hydrolysis with similar values, obtained from analogous, but common elements. So we have for $MgSO_4$, and $Al_2(SO_4)_3$, the expression of the basicity of both elements in the ratio 1:0·0003. On the other hand the relation of the basicity of La: Ce, as seen from the above experiments is 0·48$^0/_0$: 0·59$^0/_0$.

The last comparison was made only to show how close to each other stand the numbers expressing the basicity of the neighbouring elements of the rare earths, against those of analogous elements standing outside the group of rare earths.

General Conclusions.

From the velocity of the inversion of saccharose follows that the elements *La*, *Ce*, *Pr*, *Nd* (and *61?*) form a continuous series of decreasing basicities, which is broken at *Gd*, which indicates that this element forms the first member of a third group of rare earths, viz. near the beginning of the ninth row in the Periodic Table. Old *Yb* (present *Yb* and *Lu*) furnishes a further negative element representing the end of the series of the rare earth elements and connecting it with hafnium.

A similar conclusion can be arrived at from the catalytic decomposition of methyl acetate, at least as regards the position of our rare earth elements in the eighth series.

The determinations of conductivity of the aqueous solutions of the sulphates, especially those at great dilution, show a high hydrolysis, especially in the case of *Tb* and *Er*, and a smaller one in *Yb*.

Received June 4th, 1932.

Institute of analytical and inorganic chemistry,
Charles University, Prague.

CONCENTRATION OF POLONIUM (*RaF*) FROM THE ACTIVE LEAD NITRATE

by C. KULLE.

The existing methods for isolating polonium (radium *F*) from the active lead nitrate are based on the electrochemical properties of this element, and its adsorbability in the form of complexes, from a feebly acid or neutral solution where it is present.

For electrolysis[1]) we usually employ either lead nitrate enriched with polonium by means of dialysis[2]) or the mother liquor obtained in separating crystals of lead nitrate from a saturated solution of the active compound.[3]) Polonium can be obtained by shaking a solution of the active lead nitrate with a silver plate[4]) on which it is deposited. According to the "precipitation rule" of O. Hahn an ion present in great dilution can be separated with a crystalline precipitate only if it can enter its crystal lattice, i. e. take part, with the ions of the precipitate, in forming mixed crystals. If, however, it does not, it remains in the filtrate, even if it forms an insoluble compound with the other ion of the precipitate present in the solution. According to O. Hahn and A. Karl[5]) polonium can be carried down with lead tellurate. Lead is then precipitated as sulphate and the tellurate reduced by means of sulphur dioxide. There are also other interesting laboratory methods for isolating radium *F* (e. g. by means of colloidal platinum and silver), but they have no practical importance.

The working up of the active lead nitrate for preparing radium *F* is fairly difficult, the quantity of this element in one gram of the salt corresponding only to 1—1·5 e. s. u. and the material being easily separated, when the solution is cooled. If the yield is to be tolerably good, it is necessary to treat large quantities of lead nitrate in a short time, and the result depends on the presence of impurities. The lead nitrate used contained bismuth, copper, antimony, aluminium, calcium, barium, sodium and chlorine. The optimum conditions which must be maintained in electrolyzing a solution containing pure radium *F* in absence of foreign substances cannot be applied for electrolysis of lead nitrate, as was found H. Raudnitz.[6]) The precipitation of radium *F* from a lead nitrate solution by electric current depends on several factors which can be controlled only with difficulty, such as the acidity and conductivity of the solution, current density, deposition potentials and presence of impurities, the last being most important in changing the electrochemical behaviour of such solutions. Preliminary laboratory experiments gave results which are in accord with those of F. Paneth and G. Hevesy,[7]) namely that the quantity of radium *F* deposited on the cathode scarcely exceeds 60% of the amount of radium *F* separated. The maximum percentage obtained was 70% of the amount of radium *F* contained in the solution. At higher current densities lead dioxide is deposited on the anode, and radium *F* is separated cathodically as well as anodically, also radium *D* is deposited simultaneously. In presence of impurities in the solution complicated processes seem to take place in the neighbourhood of the electrodes which we have not been able to interpret properly. Besides it is also impossible to prepare a mother solution free from radium *D* from the active lead nitrate, because radium *D* is an isotope of lead. The extraction for preparing polonium has to be repeated from time to time.

For a rough concentration of radioactive substances from a large quantity of raw material a chemical method is always suitable (shaking-out and precipitation methods including the addition of foreigen substances). The best method for further working up of concentrated solutions in presence of foreign substances is the electrochemical one which allows to isolate the individual radioactive products of disintegration according to their "nobleness". The final products of the uranium series can thus be separated electrolytically one after the other at suitable current densities from the same solution, using electrodes of different materials. If then the products separated are dissolved from the electrodes and electrolyzed again, pure individuals, from the chemical as well as from the radioactive point of view, are obtained. Full details on this matter may be found in the communications of L. Meitner,[9]) I. Curie[10]) and J. G. Mc. Hutchison.[11]) The velocity and character of the deposition of radium *D*, radium *E* and radium *F* on different metals is discussed in a publication of G. Tammann and C. Wilson.[12])

Concentration of polonium from the active lead nitrate by the shaking-out method, using aluminium and ferric hydroxides.

In working with polonium it was observed that it is easily carried down with precipitates or adsorbed on voluminous substances, especially if the solution is neutral. To such substances belong the aluminium and the ferric hydroxides, the particles of which have a very large surface and are excellent adsorbents. Freshly prepared hydroxides (precipitated preferably with aqueous ammonia) are washed with hot water. If they are shaken with an active lead nitrate solution with the addition of ammonium nitrate, the radium *F* present is adsorbed on the precipitate. After shaking, the solution is left standing overnight; the clear solution is then decanted, and the precipitate washed with water. If lead ions are occluded in the precipitate, radium *D* is also contained in it, the solution being impoverished in regard to this substance. Finally the hydroxides are washed in a Jena crucible. Polonium can be distilled off from these hydroxides which have the advantage that they do not sinter at high temperatures but remain porous. By the shaking-out method 70 to 80%, sometimes even 92% of radium *F* contained in the solution are adsorbed on the hydroxides. The shaking is discontinued after 30 to 45 minutes, because the hydroxides are too finely dispersed by longer shaking, and settle very slowly, the results being only inappreciably better, as is seen from the following instance:

To 100 *ccms* of a 20% solution of lead nitrate were added always 2 *grs* of moist aluminium hydroxide (corresponding to 0·045 *grs* Al_2O_3) free from ammonia and sulphate ions (from alum), and the solutions shaken for different periods of time. The solutions were left standing for 24 hours, then decanted carefully, and after shaking to render them homogeneous their radio-activity was measured and compared with that of the unshaken solution. The amout of polonium adsorbed is seen from the following survey:

Time of shaking:	30 min.	1 hour	2 hours	3 hours
Percentage of polonium adsorbed:	84·8%	85·4%	86·1%	88%

It follows that the adsorption of radium *F* on the hydroxide depends only on the uncovered surface of the particles of the adsorbent, and that the greatest part of radium *F* deposits on the hydroxide in the first half hour. After long standing the hydroxides become coarse-grained and less soluble in acids.

Recently C. Chamié and A. Korvezee[13]) studied the influence of different cations in presence of the same anions on the deposition of radium *F* during shaking, but they could not attain to definite conclusion from their results. A similar shaking out and precipitation method was used also by M. Guillot[14]) in the study of the ter- and quadrivalency of radium *F*.

Working up of the active hydroxides enriched with polonium.

1. *Ferric hydroxide.* — The enriched hydroxide was dissolved in nitric acid and the solution, made half normal in respect to this acid, was electrolyzed at 0·853 volts and a current density of $0{\cdot}95 \,.\, 10^{-5}$ amp/*cm*^{2}. During 21 hours no polonium was deposited on the electrodes. Ferric ions are reduced to ferrous ions and a mixture of hydroxides is separated carrying down the greater part of the radium *F* contained in the solution. After the separation of the hydroxides the rest of the radium *F* is deposited on the electrodes. The working up of the enriched ferric hydroxide by electrolysis is thus uneconomical. Better results can be obtained with the distillation method. Otherwise both hydroxides can be dissolved in dilute hydrochloric acid, and radium *F* deposited on a rotating silver plate.

2. *Aluminum hydroxide.* — The enriched aluminium hydroxide is carefully washed with water in order to remove the lead ions, and the adsorbed radium *F* is brought into solution (along with some aluminium hydroxide) by washing the precipitate further in a crucible of Jena glass with half normal nitric acid. It is very important, how quickly the solution of lead nitrate is worked up after shaking with aluminium hydroxide, because of the above-mentioned change of the hydroxide into a crystalline and less soluble form. The solution of radium *F* in nitric acid is contaminated somewhat with radium *D* and traces of lead nitrate which can both be separated as difficultly soluble chlorides by means of hydrochloric acid. Laboratory experiments have shown that it is rather more convenient to separate radium *D* from a solution of radium *F* electrolytically, because a part of the radium *F* may be lost by being carried down with the precipitates in the chemical method. The solution of radium *D*, radium *F* and aluminium hydroxide in half normal nitric acid, to which a few drops of glycerol have been added, is electrolyzed for 24 hours at 0·872 volts and a current density of $2{\cdot}2 \,.\, 10^{-5}$ amp/*cm*^{2}. In repeating the electrolysis all radium *F* is separated from the solution. The addition of glycerol or sugar prevents the separation of aluminium hydroxide from the solution, (which would carry down radium *F*) by increasing its solubility in nitric acid and thus stabilizing its solution. It prevents also cataphoresis of the aluminium hydroxide to the cathode. At higher current densities ($0{\cdot}65 \,.\, 10^{-3}$ amp/*cm*^{2}) all radium *D* is separated from the solution. Radium *D* and radium *F* were removed from the electrodes by interrupted electrolysis (anodic dis-

solution) using a gold anode and a point of a platinum wire as cathode, or by washing the electrodes in hot hydrochloric or nitric acid. The gold electrodes used had a surface of 3 sq. *cms.*, because fewer secondary reactions take place in the neighbourhood of them than in that of platinum electrodes, only 0·5% of radium *F* remaining on a gold electrode when dissolving it in acids, whereas 13% of it are retained by a platinum electrode. The amounts of radium *F* deposited on a platinum and a gold electrode are in proportion of 3:2. About 100 *ccms* of the solution were electrolyzed. The current was measured by means of a Chauvain-Arnoux micro-ammeter.

Measuring instruments.

For measuring the α-radiation of the electrodes, waste and solutions, a large condenser or ionization chamber was used and for the β-radiation also a condenser of larger dimensions, both in conjunction with a quadrant electrometer. Usual precautions were observed (charge of the casing of the condensers, distance of the preparations from the electrodes, isolation of the electrodes etc.).

Measurement of the starting material (active lead nitrate).

This was connected with great difficulties, as already stated by E. Rona[1]) in her communication. The "drop method" used by I. Curie[10]) is not suitable, giving satisfactory results in certain instances only.

Working procedure. — 1 to 2 *ccms* of the solution containing radium *F* are evaporated on a quartz cover, and the activity of the residue measured in an α-condenser. If the solution contains a foreign substance besides radium *F* even in a small amount, a particular layer of different thickness and surface shape is formed after every evaporation, a part of the α-particles being nonhomogeneously absorbed by the layer of the salt, so that it is impossible to arrive at definite conclusions on quantitative relations under these conditions. When such a solution is diluted and a part of it evaporated, the ionization effect of the residue is not always measurable.

If we have to measure a concentrated solution of radium *F* in a small volume under the supposition that it is free of impurities, certain difficulties arise in preparing the residue for measurement which must be considered.

When a few drops of a concentrated solution of radium F are evaporated, it can happen that the drops pipetted do not always have the same volume. Otherwise 1 *ccm* of the concentrated solution of radium F may be suitably diluted with water or dilute acid and a few *ccms* ot this dilute solution evaporated on a quartz cover. The ionization effect of the residue must be still measurable. This diluting the solution has the disadvantage that the acidity of the solution is changed, because in a feebly acid or neutral solution radium F is not present in an ionic form (forming complexes or molecules), and a part of it is easily adsorbed on the walls of the vessels used. For this reason the control of the preparation of radium F by measuring the ionization is not exact and reliable. First the laborious "evaporation" method was used, residues of lead nitrate as nearly as possible of the same thickness having been prepared, and their activity measured.

Radium F and radium D were measured by their ionization effect, whereby the following relation holds for the total output of the α-radiation absorbed completely in the measuring condenser: the equilibrium amount of radium F corresponding to 1 *mg* of elementary radium has a current equivalent equal to 2660 e. s. u. representing $2{\cdot}24 . 10^{-7}$ *grs* of radium F. To prepare two similar residues by evaporation is very difficult. A part of the emitted α-particles is absorbed at once by the layer of the nitrate, and the quality of the surface also has to be considered. At different thicknesses of the lead nitrate layer, if the surface is large and of the same quality, the measured ionization effect is reduced to a value, which it would have under the supposition of zero thickness of the salt layer, by means of the formula $I = I_\infty . (1 - e^{-kg})$, where k is a constant dependent on the salt, and $g =$ the weight of the salt on one unit of surface. The reduced value is actually the tangent of the expression dI/dg for $g = 0$.

An absolute measurement of the starting material can be made only in rare instances. When electrolyzing lead nitrate and adsorbing radium F on aluminium and ferric hydroxides the ionization effect of evaporation residues obtained before and after the electrolysis (shaking) was measured. Comparing these measurements it is possible to calculate how much of the radium F was separated (shaken out) from the solution, and when the radio-activity of the electrodes have been determined, to calculate also the amount of radium F in the starting material.

Preparing the evaporation residues. — A few *ccms* of the electrolyzed solution were evaporated to dryness on a water bath before and after the separation (shaking out) of radium F. The dry nitrate was ground in a porcelain, later on in an agate mortar, and the finely pulverized salt mixed with a little ethyl alcohol and brought onto an evaporating plate of brass. After evaporation of the alcohol (24 hours) the activity of the residue was measured. Supposing that the quality of the surface, the thickness and the extension of the residues are the same, their ionization effect must be directly proportional to the amount of radium *F* contained in them. In order to prove this two $20\,^0/_0$ solutions were prepared, one of an active (*B*), the other of an inactive (*A*) lead nitrate, which on mixing in definite proportions gave following solutions:

Solution No contained	1	2	3	4	5	6	7
ccms of *A*:	100	85	65	50	35	15	0
» » *B*:	0	15	35	50	65	85	100

From these solutions evaporation residues were prepared in the usual way and their activity was measured in the *α*-ray condenser:

Evapor. residue No.:	2	3	4	5	6	7
Ionization effect after subtracting the natural leak:	0·169	0·655	1·085	1·585	2·08	2·495

These results are plotted on the following graph. (Fig. 1).

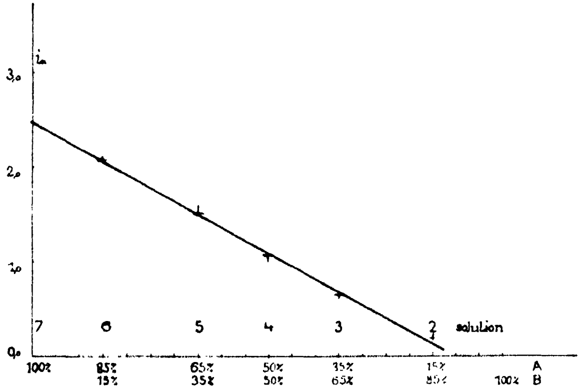


Fig. 1.

Preliminary measurements of the *β*-radiation of radium *D* in evaporation residues have shown that the ionization effect is not measurable because of the small radiating surface. Because it is impossible to prepare evaporation residues of large surface, a method was sought to measure directly the electrolyzed (shaken) solution. Under certain conditions the method devised gives satisfactory results.

The measured effect is really due to the β-radiation of radium E. From this the necessary condition follows, to measure the shaken solution several times in successive intervals of at least two days duration in order to ascertain whether there exists radioactive equilibrium within the solution, and eventually to extrapolate to this condition. By every chemical action on the lead nitrate, even by the electrochemical one, usually a part of radium E, which may be very large, is carried down. A neglect of the corresponding correction may cause considerable errors. (The results seem to be much higher than they really are.) This consideration does not concern, of course, the radium F (because it is solely responsible for the α-radiation).

To control this, comparison experiments were made and following relations found:

a) As to the dependence of the ionization on the thickness of the solution layer at the same concentration and surface extension, there exists a »saturation layer«, from which on the ionization effect increases only very slowly with the thickness of the layer (γ-ray effect of radium E):

Thickness of the layer in *mms*:	1·22	2·27	3·31	4·35	5·4	6·43
Ionization effect after subtracting the natural leak:	2·23	3·27	3·57	4·00	4·12	4·27

These results are plotted in Fig. 2.

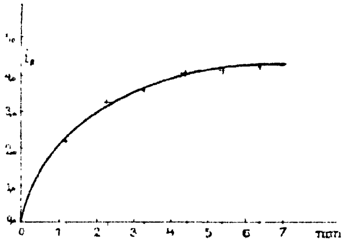


Fig. 2.

If we compare the ionization effects of two solutions under the same conditions (the same thickness, concentration and surface extension), we measure actually

$$\frac{i_\beta}{i'_\beta} = \frac{i_\beta + i_\gamma}{i'_\beta + i'_\gamma}$$

where i_γ, i'_γ intervene in the measurement as a percentage (p) of the whole ionization effect i_β, i'_β, so that we can write:

$$\frac{i_\beta}{i'_\beta} = \frac{i_\beta + i_\beta p}{i'_\beta + i'_\beta p} = \frac{i_\beta (1 + p)}{i'_\beta (1 + p)},$$

and it is apparent that i_γ and i'_γ are eliminated in this relative comparison of intensities.

b) The ionization depends linearly on the concentration of the solution at the same thickness and surface extension of the solution layer:

Concentration of the solution:	1%	5%	10%	20%
Ionization effect after subtracting the natural leak:	0·23	0·43	0·55	0·99

(Plotted in Fig. 3.)

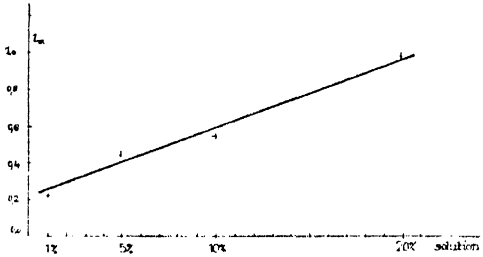


Fig. 3.

The measurements were made at room temperature (18 to 20° C), the temperature of the solutions being 24° C. The solutions No 1 to 7 were measured in the β-ray condenser, 100 *ccms* of the solution having been brought onto a flat glass cover (with a surface of 106 sq. *ccms*), the distance of the solution level from the foil of the condenser being 6·4 *cms*.

(Plotted in Fig. 4.)

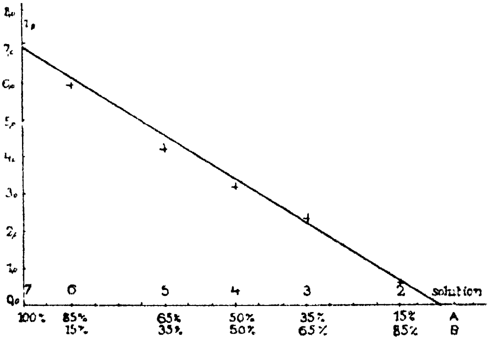


Fig. 4.

Solution No:	2	3	4	5	6	7
Ionization effect after subtracting the natural leak:	0·616	2·29	3·21	4·34	5·98	7·40

The results of these measurements show that the ionization effect is directly proportional to the amount of radium *D* in the solution. Under the supposition that the activity of 5 *ccms* of the active lead nitrate solution is a measurable minimum, this method allows a safe determination of such a quantity of radium *D* which is in equilibrium with 0·04 e. s. u. of polonium contained in 1 *ccm* of the solution.

The measurements in the α-condenser showed that the ionization effect of the same solution fluctuates considerably during the same measurement. This is caused by the vapour of the solution condensing on the cooler walls of the condenser. To prevent this condensation the measured solution was closed hermetically by covering it with a celluloid film which let through 70 to $80^0/_0$ of the whole α radiation, but no vapours of the solution, the diameter of the celluloid film being 6 *cms*.

(Plotted in Fig. 5.)

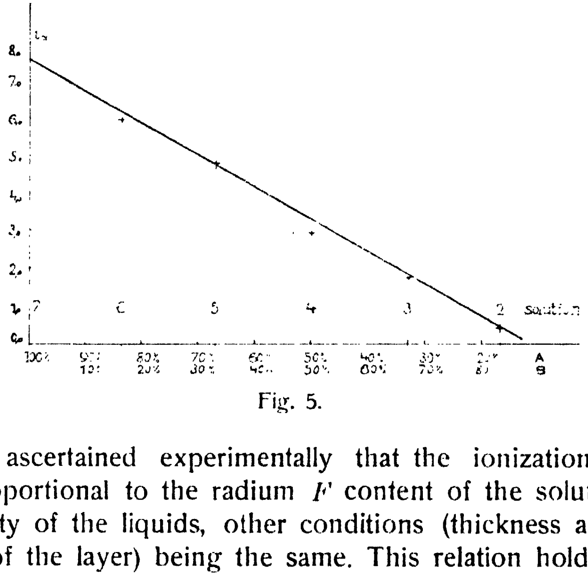


Fig. 5.

It was ascertained experimentally that the ionization effect is directly proportional to the radium *F* content of the solution at the same density of the liquids, other conditions (thickness and surface extension of the layer) being the same. This relation holds, as long as the layer of the measured solution is thicker than 0·1 *mm*. To control this statement the activity of solutions of the same density prepared from two $20^0/_0$ solutions of an active (*B*) and an inactive (*A*) lead nitrate was measured:

Solution No:	1	2	3	4	5	6	7	
contained of *A*:	30	25	20	15	10	5	0	*ccms*
of *B*:	0	5	10	15	20	25	30	*ccms*
Ionization effect after subtraction of the natural leak:		0·37	1·7	2·99	4·83	5·97	7·88	

The solutions were inserted into the α-condenser in an arrangement shown in Fig. 6 which is very convenient, because it prevents contamination of the condenser by the solution.

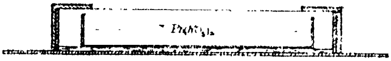


Fig. 6.

It is thus possible to measure the starting material and to control safely the isolation of radium *F* from the active lead nitrate in a simple and quick way.

Supposing that the activity of 5 *ccms* of the active solution is a measursurable minimum and that the layer of the solution is about 0·1 *mm* thick, this method allows us to estimate safely 0·05 e. s. u. of radium *F* contained in 1 *ccm* by a one-sided utilization of the α-radiation. The sensitivity of the method can be increased by enlarging the measured surface. (It is then necessary to stretch the celluloid film on a grating.)

The method of A. Karl5) to isolate radium *F* from the active lead nitrate by means of telluric acid and the shaking-out method by means of aluminium hydroxide are very similar; in order to estimate, which of both these methods gives better results, the same quantities (2 liters of a 20% solution of lead nitrate containing about 600 e. s. u. of *RaF*) were treated in both ways.

By the first method an enriched solution of radium *F* containing 372 e. s. u. was obtained, from which 62% of radium *F* was carried down by the precipitate; by further purification (precipitating lead sulphate and reducing the tellurate) a loss of 9·2% of radium *F* resulted, which was adsorbed by the precipitates. The final solution contained 340 e. s. u. of radium *F*. By the shaking out method 88% of radium *F* was adsorbed from the solution by aluminium hydroxide, washing out of the aluminium hydroxide led to a loss of 4% of radium *F*, and the activity of the final solution (of the aluminium hydroxide in nitric acid) was 504 e. s. u.

Summary.

By a shaking-out method it is possible to concentrate radium *F* by means of aluminium and ferric hydroxides from an active lead nitrate solution, the method being based on the adsorption of radium *F* from a neutral solution on the above-named hydroxides. Further purification is accomplished either electrochemically or by distillation. The method allows us by the treatment of a greater amount of active lead nitrate to prepare radium *F* in a short time.

The course of isolation of radium *F* is controlled by measuring the ionization of solutions from which the radium *F* has been shaken out. The starting solution is measured directly and is hermetically enclosed by a celluloid film, which transmits the greater part of the measured α-radiation. At the same concentrations of the solutions, and the same thickness and surface extension of the layers the ionization effect is a direct measure of the radium *F* contained in the solution, as long as the liquid layer is not thinner than 0·1 *mm*.

The author's thanks are due to Dr. F. Běhounek and Dr. V. Matula for kindly supplying laboratory apparatus, and giving experimental as well as theoretical advice.

Received May 28th, 1932.

The State Radiological Institute
of the Czechoslovak Republic, Prague.

Literature:

1) St. Meyer and E. Schweidler: *Wiener Ber.* (1906) *155*, 697.
2) F. Paneth: *Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung* (1912), *34*, 2193.
3) F. Paneth and G. Hevesy: *Ibid.* (1913), *45*.
4) E. Rona: *Ibid.* (1928), *217*, 227.
5) A. Karl: *Ibid.* (1931), *273*, 199.
6) H. Raudnitz: *Ibid.* (1927), *207*, 447.
7) F. Paneth and G. Hevesy: *Ibid.* (1921), *67*, 1619.
8) O. Erbacher and K. Philipp: *Z. Physik* (1928), *51*, 309.
9) L. Meitner: *Physikal. Z.* (1911), *12*, 1096.
10) I. Curie: *J. Chim. Phys.* (1925), *22*, 471.
11) J. P. McHutchison: *J. Phys. Chem.* (1926), *30*, 925.
12) G. Tammann and C. Wilson: *Z. anorg. Chem.* (1928) *173*, 137.
13) C. Chamié and A. Korvezee: *Compt. rend.* (1931), *192*, 1227.
14) M. Guillot: *J. Chim. phys.* (1931), *28*, 14.
15) St. Meyer and E. Schweidler: *Lehrbuch der Radioaktivität*, 2. Aufl. (1927), 283.

SYNTHÈSE DE L'ACIDE ISONIPÉCOTIQUE

par V. HANOUSEK et V. PRELOG.

La synthèse de la quinuclidine, de ses dérivés et par conséquent aussi celle de la partie loïponique des alcaloïdes du quinquina, consiste à construire une chaîne carbonée dans la position gamma de la pipéridine.1) Pour y arriver, on mettait à profit, jusqu'ici, l'aptitude réactionnelle des 4-méthylpyridines.2) Il ne manque pas d'essais de partir de certains dérivés pipéridiques γ-substitués, mais il semble qu'ils n'aient pas été couronnés de succès.4) *)

A notre laboratoire, nous tâchons de réaliser la synthèse de la pipéridine avec un substituant approprié en position 4 par voie purement aliphatique en mettant à profit des matières premières d'accès facile.5)

Comme but immédiat nous nous sommes proposé la préparation de l'acide isonipécotique. Nous l'avons réalisé par la voie décrite dans la présente communication et nous avons l'intention de l'étendre à la préparation des acides homologues et par là aussi de certains dérivés de la quinuclidine.

Nous avons condensé *l'éther éthylique $\beta\beta'$-dichloré* (I)**) avec le malonate d'éthyle disodé, ce qui nous a donné *l'éther diéthylique de l'acide tétrahydropyrane-4, 4-dicarbonique* (II). *L'acide tétrahydropyrane-4, 4-dicarbonique* mis en liberté (III) a été transformé, par décarboxylation, en *acide tétrahydropyrane-4-carbonique* (IV).

Les trois dérivés tétrahydropyraniques avaient déjà été obtenus, par voie analogue, par J. v. Braun6) mais à partir de l'éther $\beta\beta'$-di-iodoéthylique7) assez difficilement accessible, plus tard, par Ch. S. Gibson et J. D. A. Johnson8) à partir de l'éther éthylique $\beta\beta'$-dichloré et le malonate d'éthyle sodé.

Par action d'acide bromhydrique à 100°, il nous a été possible de transformer l'acide tétrahydropyrane-4-carbonique en *acide 1,5- dibromopentane-3-carbonique* (V). Son éther nous a donné, par traitement à l'ammoniaque en solution alcoolique, à 130°, *l'acide isonipécotique* (VI) que nous avons pu identifier par son hydrochlorure, le chloroplatinate et le dérivé *p*-toluène-sulfonique. Nous avons d'ailleurs préparé encore l'hydrochlorure de son éther méthylique dont nous comptons faire usage dans nos essais ultérieurs.

---

*) Peut-être peut-on ranger à ce groupe de travaux la belle synthèse de l'acide cincholoïponique, effectuée par Wohl et Lozanić à partir de l'acétal iminodipropionique par l'intermédiaire du nitrile guvacique.3)

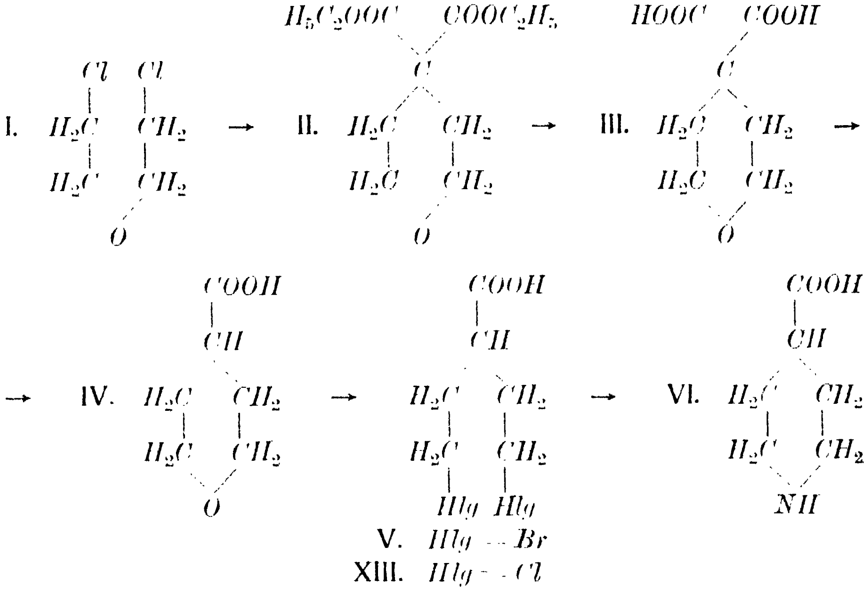
**) Fourni par l'établissement Carbid and Carbon Corps.

Les réactions ci-dessus s'accomplissent avec un très bon rendement sauf pour la synthèse au moyen du malonate d'éthyle disodé (45°/₀ du rendement théorique). Étant donné le prix peu considérable de la matière première, ce résultat est d'ailleurs tout à fait satisfaisant.

La raison pour laquelle le rendement en produit principal de la synthèse au malonate d'éthyle est abaissé, trouve son explication dans la formation d'une série de produits secondaires, parmi lesquels nous avons pu isoler deux, à savoir *l'éther diéthylique de l'acide (2-éthoxyéthyl)-propyl-éther-3', 3'-dicarbonique* (VII) et *l'éther tétraéthylique de l'acide di-n-propyl-éther-3, 3, 3', 3'-tétracarbonique* (VIII). Ajoutons toutefois que parmi ces éthers aucun n'a pu être obtenu à l'état complètement pur par simple distillation. Par action d'une solution alcoolique d'ammoniaque nous avons transformé l'éther diéthylique de l'acide VII en une *diamide* (IX). La saponification de l'éther diéthylique a donné, sous forme d'un sirop incristallisable, l'acide dicarbonique libre que nous avons caractérisé par son sel de baryum cristallisé. Par décarboxylation, nous avons obtenu *l'acide (2-éthoxyéthyl)-propyl-éther-3'-carbonique* (X), et cela à l'état pur. Quant à l'acide di-*n*-propyl-éther-3, 3, 3', 3'-tétracarbonique, nous l'avons identifié à l'état de sa *tétramide* (XI) cristallisée.

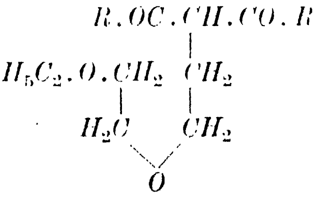
Le nouvel acide 1, 5-dibromopentane-3-carbonique constitue, même en faisant abstraction de la synthèse de l'acide isonipécotique, un corps fort intéressant, et nous ne manquerons pas de mettre à profit sa grande activité chimique. Distillé dans le vide, il perd nettement 1 mol. d'acide bromhydrique avec formation de la 2-(β-bromoéthyl)-butyrolactone (XII). Par l'action du chlorure de thionyle, l'acide 1, 5-dibromopentane-carbonique donne son chlorure, et celui-ci, par action d'ammoniaque, une amide instable. De la même manière que l'acide 1, 5-dibromé nous avons préparé l'acide 1, 5-dichloropentane-3-carbonique (XIII).

L'acide isonipécotique a été obtenu par Ladenburg et Karau[9]) par réduction de l'acide isonicotique au moyen du sodium en présence d'alcool méthylique, plus tard, par K. Hess et Leibbrandt[10]) par hydrogénation catalytique du même acide. Toutefois, la préparation de l'acide isonicotique pur est assez pénible. L'acide isonipécotique a fait, il n'y a pas longtemps, l'objet d'une polémique entre K. Hesse et K. Freudenberg[11]) à propos de l'établissement de la constitution des alcaloïdes de la noix de bétel. Faisons remarquer que les propriétés que nous avons trouvées à notre acide, sont en parfait accord avec les indications de Freudenberg.

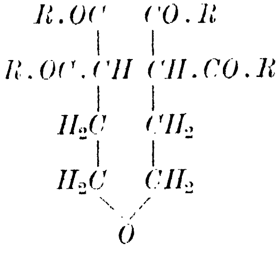

I. II. III. IV. VI.

V. $Hlg = Br$

XIII. $Hlg = Cl$

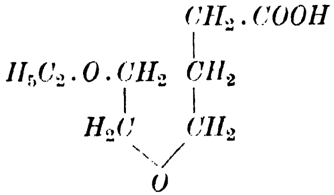

VII. $R = O.C_2H_5$

IX. $R = NH_2$

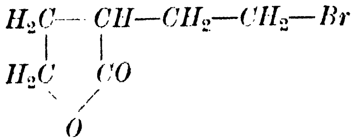

VIII. $R = O.C_2H_5$

XI. $R = NH_2$

X.



XII.



Partie expérimentale.

Préparation de l'acide tétrahydropyrane-4-carbonique.

Condensation avec l'éther malonique. — 460 *gr* de sodium sont dissous dans 4200 *gr* d'alcool absolu (préparé suivant Lund et Bjerrum),12) puis additionnés de 1600 *gr* de malonate d'éthyle. Au dérivé disodé solidifié on ajoute 1430 *gr* d'éther β, β'-dichloroéthylique, on abandonne le tout pendant la nuit, puis on chauffe à reflux, au bain-marie, pendant 24 heures. Du mélange réactionnel, l'alcool est chassé par distillation au bain-marie, le résidu est versé dans 6 *kg* d'eau froide. A la solution présentant encore une faible alcalinité, on ajoute 100 *cc* d'acide chlorhydrique à 3%. La couche supérieure est séparée, puis lavée à l'eau. Les portions aqueuses sont agitées avec de l'éther lequel, en même temps que la couche huileuse, est desséché au moyen de chlorure de calcium. Le résidu après l'élimination de l'éther est fractionné sous un vide de 8 à 10 *mm*. De cette manière, on obtient:

590 *gr* d'une portion bouillant au-dessous de 100° et renfermant surtout l'éther dichloroéthylique échappé à la réaction,

1045 *gr* d'une portion passant entre 135 et 140° et constituant l'éther diéthylique de l'acide tétrahydropyrane-4, 4-dicarbonique presque pur (45% du rendement théorique),

256 *gr* d'une portion distillant entre 160 et 165°, formée principalement par l'éther diéthylique de l'acide (2-éthoxyéthyl)-propyl-éther-3, 3'-dicarbonique impur, et, enfin,

268 *gr* d'un résidu à point d'ébullition plus élevé et dont on peut isoler l'éther tétraéthylique de l'acide di-*n*-propyl-éther-3, 3, 3', 3'-tétracarbonique.

Éther diéthylique de l'acide tétrahydropyrane-4, 4-dicarbonique.

Il constitue un liquide incolore, huileux, d'une odeur faiblement éthérée. Sous la pression de quelques dixièmes de millimètres il bout à 124° (non corr.). Son poids spécifique est de 1·1061 (pour 13·8° : 4°).

Indices de réfraction:

t 12·4°	n_α 1·4465,	n_D 1·4486,	n_β 1·4544,	n_γ 1·4591,	$n_\beta - n_\alpha$,	$n_\gamma - n_\alpha$
M trouvé	55·44	55·67	56·29	56·79	0·840	1·342
M calculé	55·50	55·75	56·38	56·85	0·834	1·355
$E M$	— 0·06	— 0·08	— 0·04	— 0·06	— 0·006	— 0·013
ΣM	— 0·02	— 0·03	— 0·02	— 0·03	— 1%	— 1%

Acide tétrahydropyrane-4,4-dicarbonique.

1000 *gr* d'éther diéthylique sont maintenus à l'ébullition, à reflux, avec 3500 *gr* d'acide chlorhydrique à $10^0/_0$. La solution limpide est ensuite évaporée à siccité dans le vide. Elle abandonne des cristaux d'acide tétrahydropyrane-4,4-dicarbonique qu'il suffit de faire cristalliser une seule fois dans un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole pour l'avoir tout à fait pur. Le point de fusion est à 171° (non corr.).

Acide tétrahydropyrane-4-carbonique.

On l'obtient en chauffant l'acide dicarbonique au-dessus de son point de fusion et en distillant dans le vide. Sous 8—12 *mm* de mercure il bout entre 162 et 164°; à la pression ordinaire, à 260°, sans qu'il y ait décomposition.

Le distillat huileux devient presqu'aussitôt solide, cristallisé, et fond alors à 89° (non corr.).

Le rendement est presque théorique.

Éther éthylique de l'acide tétrahydropyrane-4-carbonique.

Il se trouve déjà décrit dans la littérature.5) Voici le meilleur procédé pour éthérifier l'acide: 26 *gr* d'acide et 25 *gr* d'alcool absolu sont saturés de gaz chlorhydrique sec, puis abandonnés, à froid, pendant la nuit. Le mélange réactionnel est versé dans une solution froide de soude carbonatée. L'huile séparée est reprise dans l'éther, après l'élimination duquel le résidu est distillé deux fois dans le vide, où il passe entre 100 et 101° (non corr.) sous 7—8 *mm* de mercure. C'est une huile à faible odeur, présentant le poids spécifique de 1·0455 (pour 13·6°: 4°) et les indices de réfraction suivants:

t 12·4°	n_α 1·4475,	n_D 1·4444,	n_β 1·4499,	n_γ 1·4544,	$n_\beta - n_\alpha$,	$n_\gamma - n_\alpha$
M trouvé	39·95	40·13	40·57	40·91	0·593	0·954
M calculé	40·07	40·24	40·66	41·02	0·599	0·073
EM	— 0·12	— 0·11	— 0·09	— 0·11	— 0·006	— 0·017
ΣM	— 0·08	— 0·07	— 0·06	— 0·07	— $1^0/_0$	— $1{\cdot}8^0/_0$

Acide 1,5-dibromopentane-3-carbonique.

Parmi les quelques préparations que nous avons faites nous n'en décrirons ici qu'une seule: 13 *gr* d'acide tétrahydropyrane-4-carbonique sont dissous dans 43 *gr* d'acide bromhydrique à $48^0/_0$, la solution est saturée à 0° de gaz bromhydrique sec, puis chauffée, en tubes scellés, pendant 8 heures à 100°. Le mélange réactionnel, renfermant une huile épaisse, est dilué par de l'eau, ce qui fait que l'huile se prend en une masse solide, cristallisée. On la triture, l'essore, lave à l'eau, et on obtient ainsi 23 *gr* (84 % du rendement théorique) d'acide 1, 5-dibromopentane-3-carbonique presque pur qui, recristallisé dans l'éther de pétrole (bouillant au-dessous de 80°), forme de belles aiguilles longues, fusibles entre 58 et 59° (non corr.). Le corps est insoluble dans l'eau, bien soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène.

Analyse (après dessiccation dans le vide sulfurique):

Substance: 141·0 *mgr*, H_2O 44·5 *mgr*, CO_2 135·5 *mgr*,
199·0 *mgr*, $AgBr$ 273·0 *mgr*.

$C_6H_{10}O_2Br_2$ (273·8): Calculé H 3·68 %, C 26·28 %, Br 58·39 %.
Trouvé H 3·5 %, C 26·2 %, Br 58·4 %.

Éther éthylique.

22 *gr* d'acide 1, 5-dibromopentane-3-carbonique sont dissous dans 40 *gr* d'alcool absolu, puis saturés, à la température du laboratoire, de gaz chlorhydrique sec. Après avoir été abandonnée, à froid, pendant la nuit, la solution est versée sur un mélange de neige et de soude carbonatée en cristaux qu'on ajoute jusqu'à obtention d'une réaction alcaline permanente. L'huile séparée est extraite à l'éther, la solution éthérée est desséchée au moyen de sulfate de sodium anhydre, le résidu après l'écartement du solvant est distillé dans le vide. Après une fraction de tête peu considérable, on rassemble la portion principale bouillant à 153° sous 7—8 *mm* de mercure. Le rendement est de 21 *gr*, ce qui répond à 86 % du rendement théorique. Sous la pression de quelques fractions de *mm* de mercure le produit distille à 133° (non corr.) sous forme d'un liquide jaunâtre, d'odeur caractéristique, de poids spécifique 1·5838 (pour 14·0°: 4°) et d'indices de réfraction:

t 12·5°	n_α 1·4982,	n_D 1·5012,	n_β 1·5086,	n_γ 1·5149,	$n_\beta - n_\alpha$,	$n_\gamma - n_\alpha$
M trouvé	55·83	56·11	56·81	57·40	0·982	1·568
M calculé	56·03	56·33	57·01	57·67	1·009	1·634
EM	— 0·20	— 0·22	— 0·19	— 0·27	— 0·027	— 0·066
ΣM	— 0·07	— 0·08	— 0·06	— 0·09	— 2·7 %	— 4·2 %

Analyse:

Substance: 155·1 *mgr*, H_2O 64·3 *mgr*, CO_2 182·7 *mgr*,
184·5 *mgr*, $AgBr$ 229·0 *mgr*.

$C_8H_{14}O_2Br_2$ (301·8). Calculé H 4·64 %, C 31·80 %, Br 52·99 %.
Trouvé H 4·6 %, C 32·1 %, Br 52·8 %.

Amide.

5·4 *gr* d'acide 1,5-dibromopentane-3-carbonique sont chauffés, peu de temps, au bain-marie avec le même poids de chlorure de thionyle. L'excès de chlorure est éliminé par distillation, le résidu est lentement versé, en mélangeant et refroidissant, dans 10 *gr* d'ammoniaque aqueuse à 25⁰/₀. Les cristaux obtenus sont essorés, desséchés sur une assiette poreuse, puis recristallisés dans le benzène bouillant. Ainsi purifié, le corps est en longues aiguilles fusibles entre 77 et 78⁰ (non corr.).

Analyse (après dessiccation dans le vide sulfurique):

Substance: 9·910 *mgr*, N_2 0·426 *cc* (16·5⁰, 747 *mm*).
$C_6H_{11}OBr_2N$ (272·8): Calculé N 5·13⁰/₀.
Trouvé N 5·0⁰/₀.

Le corps est fort instable et se transforme facilement en un autre produit cristallisé que nous n'avons pas étudié jusqu'ici.

2-(β-Bromoéthyl)-butyrolactone.

55 *gr* d'acide 1,5-dibromopentane-3-carbonique sont distillés dans le vide. Lors de la fusion on observe un dégagement considérable de gaz, et la distillation fournit, sous 6—7 *mm* de mercure, 2 *gr* d'une portion de tête et 35 *gr* d'une fraction passant entre 151 et 153⁰. Dans une nouvelle rectification dans le vide de quelques dixièmes de *mm* 34 *gr* (88⁰/₀ de la quantité théorique) distillent à 137⁰ (non corr.).

La 2-(β-bromoéthyl)-butyrolactone est une huile lourde, faiblement jaunâtre, inodore, de poids spécifique 1·5577 (pour 13·8⁰ : 4⁰). Elle présente les indices de réfraction suivants:

t 12·4⁰	n_α 1·5030,	n_D 1·5058,	n_β 1·5131,	n_γ 1·5195,	$n_\beta - n_\alpha$,	$n_\gamma - n_\alpha$
M trouvé	36·76	36·93	37·39	37·77	0·622	1·009
M calculé	36·94	37·13	37·56	37·98	0·634	1·036
$E\,M$	— 0·18	— 0·19	— 0·17	— 0·21	— 0·012	— 0·027
$\Sigma\,M$	— 0·09	— 0·10	— 0·09	— 0·11	— 1·9⁰/₀	— 2·5⁰/₀

Analyse:

Substance: 157·5 *mgr*, H_2O 67·6 *mgr*, CO_2 214·0 *mgr*,
177·5 *mgr*, $AgBr$ 173·3 *mgr*.
$C_6H_9O_2Br$ (192·9): Calculé H 4·67⁰/₀, C 37·32⁰/₀, Br 41·42⁰/₀.
Trouvé H 4·8⁰/₀, C 37·1⁰/₀, Br 41·7⁰/₀.

Acide 1,5-dichloropentane-3-carbonique.

6 *gr* d'acide tétrahydropyrane-4-carbonique, additionnés d'un grand excès d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1{\cdot}19$), sont chauffés, en tube scellé, pendant 8 heures à 130°. L'huile qui se sépare du mélange réactionnel cristallise après un temps prolongé. Recristallisé dans l'éther de pétrole, le corps est en fines aiguilles blanches, fusibles à 54—55° (non corr.).

Il a été analysé après dessiccation dans le vide sulfurique.

Substance: 203·5 *mgr*, $AgCl$ 317·5 *mgr*.
$C_6H_{10}O_2Cl_2$ (184·9): Calculé Cl 38·36%.
Trouvé Cl 38·6%.

Acide isonipécotique.

13·5 *gr* d'éther éthylique de l'acide 1, 5-dibromopentane-3-carbonique et 75 *gr* d'une solution à 20% d'ammoniaque dans l'alcool méthylique sont chauffés, en tube scellé, pendant 3 heures à 130—140°. Au produit de réaction on ajoute 80 *gr* de baryte caustique en solution aqueuse saturée à chaud, puis on fait passer la vapeur d'eau aussi longtemps que le distillat ne réagit pas avec le réactif de Nessler. Après refroidissement, on introduit du gaz carbonique jusqu'à réaction neutre vis-à-vis de la phénolphtaléine, on écarte par filtration le carbonate de baryum, et le baryum résiduel par de l'acide sulfurique dilué. Le filtrat après le sulfate de baryum est traité par de l'oxyde d'argent fraîchement précipité (élimination de Br'), puis, après filtration, par l'hydrogène sulfuré (élimination d'Ag'). Le liquide limpide est évaporé à sec dans le vide. Il reste 5 *gr* d'une matière cristallisée, ne fondant pas aux températures allant jusqu'à 300°, ce qui répond à 90% du rendement théorique en acide isonipécotique. Les propriétés du produit sont en accord avec celles signalées par Ladenburg. En vue de l'identification nous en avons préparé le chlorhydrate, le chloroplatinate, le dérivé *p*-toluène-sulfonique.

Chlorhydrate.

1·3 *gr* d'acide isonipécotique sont évaporés avec 1 *gr* d'acide chlorhydrique concentré. La masse cristalline obtenue fournit à la recristallisation dans l'eau des cristaux incolores, bien développés, fondant avec décomposition à 293° (non corr.).

Analyse du corps séché dans le vide sulfurique:

Substance: 6·860 *mgr*, N_2 0·514 *cc* (19°, 731 *mm*).
$C_6H_{12}O_2NCl$ (165·5): Calculé N 8·46%.
Trouvé N 8·4%.

Chloroplatinate.

On l'obtient en mélangeant des équivalents de chlorhydrate et d'acide chloroplatinique (en solution à $10^0/_0$). Le sel obtenu noircit à 230^0 et fond entre 239 et 240^0 (non corr.) avec décomposition.

Dérivé *p*-toluènesulfonique.

Il a été préparé en suivant exactement les indications de K. Freudenberg (*Ber. 51,* 1671). Point de fusion 170^0 (corr.).

Chlorhydrate de l'éther méthylique.

Ce sel n'est pas décrit dans la littérature.*) On l'obtient de la manière suivante: On suspend 1 *gr* d'acide isonipécotique finement pulvérisé dans 20 *cc* d'alcool méthylique, puis on introduit du gaz chlorhydrique sec, ce qui fait entrer l'acide en solution. Après 2 jours de repos, on chasse le solvant par distillation dans le vide, et l'on extrait le résidu avec du chloroforme. La solution obtenue est concentrée par évaporation, puis précipitée au moyen d'éther. Le précipité, qui constitue le chlorhydrate de l'éther méthylique, est purifié par une cristallisation dans l'acétone. Il forme alors de gros cristaux incolores, fondant à 169^0 (corr.).

Analyse du sel séché à 56^0 dans le vide au-dessus de $CaCl_2$:

Substance: 9·625 *mgr*, N_2 0·649 *cc* (16^0, 736 *mm*).

$C_7H_{14}O_2NCl$ (179·5): Calculé N $7{\cdot}80^0/_0$.

Trouvé N $7{\cdot}7^0/_0$.

Acide (2-éthoxyéthyl)-propyl-éther-3,3'-dicarbonique.

Éther diéthylique.

La fraction passant entre 160 et 165^0 sous 8—10 *mm* du produit de condensation de l'éther β, β'-dichloroéthylique avec le malonate d'éthyle disodé (voir page 242) a été distillée deux fois. L'huile obtenue, d'odeur faiblement éthérée, bout dans le vide de quelques fractions de *mm* de mercure constamment entre 146 et 147^0 (non corr.).

---

*) Freudenberg (*Ber. 51,* 1683) considère, par erreur, le chlorhydrate de l'éther méthylique de l'acide *N*-méthyl-isonipécotique d'Hess et Leibbrandt (*Ber. 51,* 811) comme étant le chlorhydrate de l'éther méthylique de l'acide isonipécotique.

L'analyse montre que le corps n'est pas encore tout à fait pur:

Substance: 100·2 *mgr*, H_2O 74·1 *mgr*, CO_2 205·5 *mgr*.
$C_{13}H_{24}O_6$ (276·0): Calculé H 8·70%, C 56·65%.
Trouvé H 8·2%, C 56·0%.

Acide dicarbonique.

50 *gr* d'éther sont chauffés avec 100 *gr* de potasse caustique à 50% et 75 *cc* d'alcool, pendant 5 heures, au bain-marie. On dilue avec de l'eau, agite avec de l'éther, acidule par H_2SO_4, et enlève l'acide à la solution aqueuse par un épuisement 15 fois répété à l'éther. Après dessiccation et distillation, l'acide reste à l'état d'un sirop jaunâtre dont on prépare le sel barytique. On purifie celui-ci par précipitation de sa solution aqueuse au moyen d'alcool.

Analyse du sel séché à 110°:

Substance: 299·0 *mgr*, $BaSO_4$ 196·1 *mgr*.
$C_9H_{14}O_6Ba$ (355·4): Calculé Ba 38·66%.
Trouvé Ba 38·6%.

Diamide.

13·8 *gr* d'éther diéthylique sont dissous dans 85 *gr* d'une solution à 20% d'ammoniaque dans l'alcool méthylique. Au bout de 5 jours, une matière filamenteuse commence à cristalliser dont la quantité augmente successivement. Essoré et recristallisé plusieurs fois dans le méthanol, le corps fond constamment entre 138 et 139° (non corr.). Il est en fins cristaux blancs, très solubles dans l'eau et dans beaucoup de solvants organiques.

L'analyse en a été faite après dessiccation sur $CaCl_2$ à 78°:

Substance: 6·247 *mgr*, N_2 0·706 *cc* (19°, 741 *mm*).
$C_9H_{18}O_4N_2$ (218·0): Calculé N 12·85%.
Trouvé N 12·9%.

Acide (2-éthoxyéthyl)-propyl-éther-3-carbonique.

L'acide dicarbonique est chauffé à feu nu, sous la pression atmosphérique, aussi longtemps qu'il y a dégagement d'acide carbonique. L'acide monocarbonique formé distille dans le vide de quelques dixièmes de *mm* presque entièrement entre 151 et 153° (non corr.), et ce point d'ébullition se maintient aux distillations répétées. C'est une huile incolore, inodore, soluble dans l'eau, de poids spécifique 1·0521 (pour 13·5:4°), présentant les indices de réfraction suivants:

t 12·4°	n_α 1·4390,	n_D 1·4411,	n_β 1·4466,	n_γ 1·4513,	$n_\beta - n_\alpha$,	$n_\gamma - n_\alpha$
M trouvé	43·86	44·04	44·52	44·93	0·664	1·070
M calculé	43·77	43·96	44·40	44·81	0·652	1·045
EM	+ 0·09	+ 0·08	+ 0·12	+ 0·11	+ 0·012	+ 0·025
ΣM	+ 0·05	+ 0·05	+ 0·07	+ 0·06	+ 1·8%	+ 2·3%

Analyse:

Substance: 149·0 *mgr*, H_2O 120·4 *mgr*, CO_2 297·5 *mgr*,
517·1 *mgr*, KOH $n/10$ 28·9 *cc*.

$C_8H_{16}O_3$ (176·0): Calculé H 9·09%, C 54·55%, $COOH$ 25·6%.
Trouvé H 9·0%, C 54·5%, $COOH$ 25·2%.

Tétramide de l'acide di-*n*-propyl-éther-3, 3, 3', 3'-tétracarbonique.

Du résidu à point d'ébullition élevé obtenu dans la condensation malonique on isole, au prix d'un fractionnement réitéré et pénible dans le vide, une portion bouillant de 187 à 192° sous la pression de quelques fractions de *mm* de mercure. L'analyse élémentaire de l'huile obtenue jaune et épaisse signale la présence d'un éther tétraéthylique.

Substance: 101·3 *mgr*, H_2O 73·1 *mgr*, CO_2 205·5 *mgr*.

$C_{18}H_{30}O_9$ (390·0): Calculé H 7·69%, C 55·39%.
Trouvé H 8·0%, C 55·3%.

Les tentatives d'en préparer les acides dicarbonique ou monocarbonique libres n'ont pas eu de succès.

L'action d'un grand excès d'ammoniaque méthylalcoolique sur cette fraction a donné, au bout d'un certain temps, de durs agrégats de cristaux qui, recristallisés dans l'eau, fondaient à 226° (non corr.) avec décomposition.

Le corps a été soumis à l'analyse après dessiccation dans le vide sulfurique.

Substance: 5·940 *mgr*, N_2 1·058 *cc* (17°, 737 *mm*).

$C_{10}H_{18}O_5N_4$ (274·0): Calculé N 20·43%.
Trouvé N 20·3%.

Laboratoire de la maison
O. J. Dříza à Prague-Holešovice
(Tchécoslovaquie).

Littérature:

1,2) Königs et Bernhardt: Transformation du méroquinène en éthylquinuclidine. *Ber.* 1905, *38*, 3049.

Löfler et Stietzel: Préparation de la quinuclidine à partir de la gamma-picolyl-alkine. *Ber.* 1909, *42*, 124.

Rabe, Kindler et Wagner: Synthèse de l'acide pipéridine-propionique. *Ber.* 1919, *52*, 1845.

Rabe et collaborateurs: Synthèse de l'homocincholoïpone à partir de la β-collidine. *Ber.* 1931, *64*, 2487.

3) *Ber.* 1907, *40*, 4698.

4) Růžička et Fornasir: Synthèse de la gamma-pipéridone. *Helv. Chim. Acta* 1920, *3*, 806.

5) Prelog, Dříza et Hanousek: *Collection* 1931, *3*, 578.

6) *Ber.* 1917, *50*, 1657.

7) Sand: *Ber.* 1901, *34*, 1391.

8) *J. Chem. Soc.* 1930, 2525–30.

9) *Ber.* 1892, *25*, 2772.

10) *Ber.* 1918, *51*, 806.

11) *Ber.* 1918, *51*, 1668.

12) *Ber.* 1931, *64*, 210.

SUR LA β-PHENOÉTHYLHYDRAZINE

par E. VOTOČEK et O. LEMINGER.

Dans notre mémoire »Sur le pouvoir rotatoire de certaines hydrazones sucrées en relation avec la structure stéréochimique au carbone *α*«[1]) nous avons montré que le groupe benzyle des hydrazones sucrées détermine une telle exaltation de la rotation du carbone *α* que la configuration du reste de la chaîne sucrée n'a pas d'influence sur le signe de rotation de l'hydrazone. Il est fort difficile d'expliquer pourquoi c'est précisément le groupe benzyle qui produit une telle exaltation, alors que les groupes phényle ou alcoyle ne la déterminent pas.

Pour contribuer à l'élucidation de ces questions, nous nous sommes proposés d'étudier au point de vue de leur pouvoir rotatoire celles parmi les hydrazones qui dérivent des aralcoyl-hydrazines ou aralcoyl-aryl-hydrazines homologues.

Toutefois, ces hydrazines ne se trouvent pas décrites dans la littérature. C'est pourquoi nous avons été obligés de les préparer dans le but signalé. Comme homologues immédiats des hydrazines benzylées nous avons choisi comme objet d'étude les dérivés renfermant le groupe phénoéthyle $C_6H_5 . CH_2 . CH_2$, et nous avons préparé pour le moment la β-phénoéthylhydrazine. Ajoutons que nous avons obtenu, comme produit accessoire, encore la base di-β-phénoéthylée.

Le produit de départ pour la préparation de la β-phénoéthylhydrazine était constitué par le chlorure de β-phénoéthyle $C_6H_5 . CH_2 . CH_2Cl$ qu'on obtient le mieux en faisant agir le pentachlorure de phosphore sur l'alcool β-phénoéthylique $C_6H_5 . CH_2 . CH_2OH$ qui est d'un accès facile dans le commerce. Le chlorure a ensuite été transformé en hydrazine par action d'une solution alcoolique de diamide suivant le schéma principal

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2Cl + 2\, NH_2 . NH_2 =$$
$$= NH_2 . NH_2HCl + C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . NH . NH_2$$

auquel s'ajoute, mais pour une part peu considérable, la réaction secondaire

$$2\,C_6H_5 . CH_2 . CH_2Cl + 3\,NH_2 . NH_2 =$$
$$= 2\,NH_2 . NH_2HCl + (C_6H_5 . CH_2 . CH_2)_2N_2H_2 .$$

De cette manière, nous avons obtenu la β-phénoéthylhydrazine sous forme d'une huile incolore, distillable seulement sous pression réduite, et donnant les réactions générales des hydrazines.

Pour caractériser la nouvelle base, nous l'avons transformée en divers dérivés cristallisés parmi lesquels nous signalons le dérivé oxalylé, benzoylé, la semicarbazide et les thiosemicarbazides correspondantes, les hydrazones de mannose et de galactose.

En ce qui concerne particulièrement l'étude des hydrazones sucrées dérivées de la β-phénoéthylhydrazine, nous en rendrons compte prochainement. D'après nos observations, en effet, les hydrazones de certains parmi les aldoses communs sont difficiles à obtenir à l'état cristallisé qui seul constitue la garantie de leur pureté.

Outre les condensations avec les sucres nous nous occupons d'une série de réactions visant à la synthèse des dérivés hétérocycliques de notre hydrazine.

Ajoutons que la préparation de la β-phénoéthylhydrazine fait l'objet d'une demande de brevet déposé au »Bureau tchécoslovaque de brevets« à Prague en date du 11 juin 1932.

Partie expérimentale.

Chlorure de β-phénoéthyle.

Nous le préparions, en principe, suivant les indications de Barger.[2]) C'est seulement après l'élimination de l'oxychlorure de phosphore par distillation que nous nous en sommes écartés en ce sens que nous débarrassons le produit réactionnel du reste des combinaisons phosphorées par des lavages à l'eau. A cet effet, on introduisait le résidu de distillation refroidi, en mince filet et en agitant, dans de l'eau froide, après quoi on abandonnait le tout pendant la nuit. L'huile obtenue, qui ne se séparait que difficilement, était lavée plusieurs fois avec de l'eau dans un entonnoir à séparer, séchée par $CaCl_2$, puis soumise au fractionnement dans le vide. La portion principale passait entre 115 et 120° sous 15 *mm* de pression de mercure. Distillée de nouveau dans le vide, cette fraction passait presque entièrement entre 98 et 99° sous 14 *mm* de mercure.

Le chlorure de phénoéthyle pur ainsi obtenu formait un liquide incolore, fortement réfringeant, doué d'une odeur caractéristique.

β-Phénoéthylhydrazine

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . NH . NH_2$.

Parmi les nombreuses préparations nous n'allons décrire ici qu'une seule:

60 *gr* de chlorure de phénoéthyle et 55 *gr* d'hydrate d'hydrazine (produit Merck à 50°/₀ environ) ont été dissous dans la quantité d'alcool à 96°/₀ nécessaire pour obtenir une solution limpide (consommation d'alcool ¹/₄ de litre environ). Le liquide a été chauffé à reflux pendant 4 heures au bain-marie. (Au bout d'une heure la solution commença à se troubler par le chlorhydrate de diamide engendré dans la réaction.) Après refroidissement, le produit réactionnel formait deux couches dont l'inférieure, aqueuse, renfermait principalement le chlorhydrate de la base initiale (diamide), alors que la supérieure était constituée notamment par une solution alcoolique de la β-phénoéthylhydrazine formée par la double décomposition.

La couche alcoolique a été additionnée, en mince filet et en refroidissant, de 160 *gr* d'acide chlorhydrique ($d = 1{\cdot}19$), ce qui fit se déposer un précipité cristallisé constitué principalement par le chlorhydrate de diamide (39 *gr*, I.). Le filtrat a été concentré dans le vide à la température modérée de 50 a 60° jusqu'à ce qu'il se fût pris, après refroidissement, en une masse cristalline. Par essorage et dessiccation dans le vide sulfurique on a obtenu 80 *gr* de cristaux (II). Les eaux mères ont fourni, par nouvelle concentration, d'autres 5 *gr* de produit cristallisé (III).

Les chlorhydrates réunis (I + II + III) ont été épuisés au moyen d'un ¹/₂ litre d'alcool à 96°/₀ bouillant, le dichlorhydrate de diamide non entré en solution a été éliminé par filtration, le filtrat a été concentré lui encore à la cristallisation. Le produit cristallisé pesait, après dessiccation dans le vide sulfurique et essorage au moyen d'éther, 10 *gr*; des eaux mères on a pu récupérer d'autres 10 *gr* + 7 *gr* de même produit.

57 *gr* de chlorhydrate ainsi obtenu ont été purifiés, de plus, par traitement à l'eau froide (250 *cc*): le chlorhydrate de β-phénoéthylhydrazine s'est aisément dissous, tandis qu'il restait 2 *gr* d'un résidu cristallisé peu soluble, formé par le chlorhydrate de di-β-phénoéthylhydrazine (voir plus bas).

De la solution aqueuse la base a été mise en liberté par addition de 30 *gr* de potasse caustique dans 30 *cc* d'eau. Une séparation visible d'huile eut lieu seulement après introduction d'un grand excès de potasse solide. L'huile séparée a été reprise dans l'éther, la solution a été séchée par KOH solide et débarrassée de son solvant par distillation, ce qui a donné un résidu pesant 34 *gr*. Lors du fractionnement de ce dernier dans le vide il passa d'abord, entre 30 et 70°, une quantité peu considérable d'une portion de tête, après quoi le thermomètre monta rapidement. La fraction principale (19 *gr*) distillait alors entre 137 et 139° sous 12—13 *mm* de pression de mercure. Elle était constituée presque entièrement par la β-phénoéthylhydrazine. Le fractionnement du résidu a donné d'autres 6 *gr*. Les deux fractions réunies ont été rectifiées de nouveau; elles ont fourni 24 *gr* de β-phénoéthylhydrazine pure bouillant à la température signalée plus haut.

Le rendement était de 41% du rendement théorique.

Vu qu'il s'altère au contact de l'air, le produit a été réparti en plusieurs tubes de verre scellés.

La β-phénoéthylhydrazine est une huile incolore, fortement réfringeante, d'une odeur de fleurs caractéristique, très adhérante aux objets. Elle se dissout aisément dans l'eau, l'alcool, l'éther. Si sa solution dans les alcali dilués est agitée avec de l'éther, elle engendre 3 phases liquides. Elle bout entre 137 et 139° sous 12—13 *mm* de mercure. Au contact de l'air, elle s'oxyde rapidement avec dégagement d'azote. Ainsi, en ouvrant un tube scellé renfermant la base, on observe immédiatement de petites bulles d'azote. En raison de ce peu de stabilité on est obligé de la conserver en vase clos, le mieux à l'abri de la lumière.

Analyse:

Le dosage d'azote par le procédé classique de Dumas ne se laisse pas effectuer, car au contact de l'oxyde de cuivre la base se décompose déjà à la température ordinaire, ce qui occasionne des pertes d'azote avant qu'on ait pu balayer l'air du tube de combustion. En effet, les chiffres obtenus pour l'azote étaient régulièrement inférieurs de 1 à 2% à ceux qu'exigerait la théorie.

Par contre, la méthode Dumas est parfaitement applicable au chlorhydrate de β-phénoéthylhydrazine (voir plus bas).

L'analyse élémentaire proprement dite (C, H) a donné des résultats exacts même avec la base libre:

Substance: 0·2586 *gr*, CO_2 0·6675 *gr*, H_2O 0·2060 *gr*.

$C_8H_{12}N_2$: Calculé C 70·53%, H 8·89%.
Trouvé C 70·40%, H 8·91%.

Réactions de la β-phénoéthylhydrazine avec les sels de métaux.

1. L'addition d'un peu de base à la liqueur cupropotassique, à la température ordinaire, produit un trouble; après chauffage à l'ébullition il se dépose un beau miroir rose de cuivre, bleu vert en lumière transmise. Le liquide présente de gouttelettes huileuses à odeur d'éthylbenzène. Les vapeurs chassées par ébullition se laissent enflammer et brûlent avec une flamme fuligineuse.

La liqueur cupropotassique étendue fait séparer sous l'action de la β-phénoéthylhydrazine déjà à froid un précipité jaune brun d'oxyde cuivreux.

2. Dans une solution de chlorure cuivrique une goutte de base produit un précipité blanc de chlorure cuivreux, devenant rose à l'ébullition.

3. Une solution ammoniacale d'azotate d'argent brunit déjà à froid; par chauffage modéré on obtient un beau miroir d'argent.

4. Une solution de chlorure mercurique est réduite, à froid, en chlorure mercureux; à l'ébullition, en mercure.

5. Le chlorure de cobalt donne un précipité rose, devenant violet après un certain temps.

6. Avec le chlorure de nickel, on obtient un précipité vert pâle.

7. Le chlorure ferrique donne des flocons bruns d'hydrate ferrique.

Les exemples ci-dessus montrent que notre base est fortement réductrice.

Chlorhydrate de β-phénoéthylhydrazine

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . NH . NH_2 . HCl.$

A une solution de la base (2 *gr*) dans l'alcool à 96 % (40 *cc*) on ajoute de l'acide chlorhydrique $d = 1{\cdot}19$ (1·7 *gr*). Lorsqu'on chasse une partie du solvant par distillation et qu'on refroidit la solution ainsi concentrée, il se sépare le chlorhydrate en belles petites écailles. On les essore et dessèche à l'air (1·5 *gr*). Le produit est purifié par recristallisation dans l'alcool à 96 % et séché à 70° dans le vide sulfurique.

Le sel pur ainsi obtenu est en belles écailles hexagonales, luisantes. Il est très facilement soluble dans l'eau, un peu moins dans l'alcool à froid, bien soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther. Le point de fusion est peu net: entre 102 et 103° il y a suintement, mais la véritable fusion n'a lieu que vers 171°. Les solutions aqueuses du chlorhydrate deviennent violettes au contact de l'air et se décomposent.

Dosage d'acide chlorhydrique:

Substance: 0·0694 *gr*, indicateur phénolphtaléine,
consommation de $NaOH$ $N/5$ (f — 0·8875) 2·25 *cc*.

$C_8H_{12}N_2 . HCl$: Calculé HCl 21·13%.
Trouvé HCl 20·99%.

Dosage d'azote:

Substance: 0·0665 *gr*, N_2 9·9 *cc* (21°, 745 *mm*).

$C_8H_{13}N_2Cl$: Calculé N 16·24%.
Trouvé N 16·52%.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·0630 *gr*, CO_2 0·1281 *gr*, H_2O 0·0436 *gr*.

$C_8H_{13}N_2Cl$: Calculé C 55·63%, H 7·59%.
Trouvé C 55·46%, H 7·74%.

β-Phénoéthylhydrazone de *d*-galactose.

1·3 *gr* de galactose sont dissous dans le minimum d'eau chaude, puis additionnés d'une solution de 1 *gr* de base hydrazique dans 10 *cc* d'alcool à 96%. La solution est chauffée à reflux pendant 1 heure et demie. Après refroidissement, elle se prend en une masse cristalline qu'on essore et lave à l'éther. Le produit est purifié par recristallisation dans l'alcool à 96% chaud, puis séché dans le vide sulfurique.

L'hydrazone pure forme de petites aiguilles blanches, groupées en étoiles, fusibles à 125°. Elle est bien soluble dans l'alcool bouillant, peu dans l'alcool froid. Dans l'eau chaude elle se dissout avec hydrolyse partielle.

Le pouvoir rotatoire spécifique dans l'alcool méthylique est $[\alpha]_D =$ — 13·76° au début et reste tel même pendant 14 heures. Le signe de rotation est donc d'accord avec la règle des hydrazones benzylées. — Après un temps trop prolongé les solutions dans l'alcool méthylique se décomposent toutefois.

Dosage d'azote:

Substance: 0·1521 *gr*, N_2 12·65 *cc* (20·5°, 746 *mm*).

$C_{14}H_{22}N_2O_5$: Calculé N 9·39%.
Trouvé N 9·27%.

β-Phénoéthylhydrazone de d-mannose.

1·3 *gr* de mannose sont traités de la même manière que dans le cas du galactose. Après 3 heures d'ébullition, le liquide réactionnel est abandonné à la cristallisation dans un endroit chaud. Les cristaux obtenus sont successivement lavés à l'eau et à l'éther, puis séchés sur une assiette poreuse. On les recristallise deux fois dans l'alcool à 96 % chaud et dessèche dans le vide sulfurique, puis à 80° dans le vide.

Cristallisée dans l'alcool, l'hydrazone forme des cristaux compacts, présentant sous le microscope de petits prismes fusibles à 147—148°. Elle est peu soluble dans l'eau et l'alcool froids, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau bouillante avec hydrolyse partielle.

En solution dans l'alcool méthylique, son pouvoir rotatoire initial est $[\alpha]_D = -4{\cdot}47^\circ$, ce qui est en contradiction avec la règle des hydrazones benzylées. La rotation finale, toutefois, est positive: $[\alpha]_D = +8{\cdot}43$, ce qui s'accorde avec la dite règle.

Microdosage d'azote:

Substance: 16·19 *mgr*, N_2 1·338 *cc* (21·5°, 736 *mm*).

$C_{14}H_{22}N_2O_5$: Calculé N 9·39 %.
Trouvé N 9·28 %.

β-Phénoéthylosazone de fructose.

Une solution limpide faite avec 0·5 *gr* de fructose, 1·13 *gr* de base hydrazique, 1·5 *gr* d'acide acétique et 10 *gr* d'eau a été chauffée dans un bain-marie bouillant. Le liquide prenait d'abord une coloration jaune, puis jaune brun, et finit (après 20 minutes de chauffe) par séparer l'osazone sous forme d'une huile foncée.

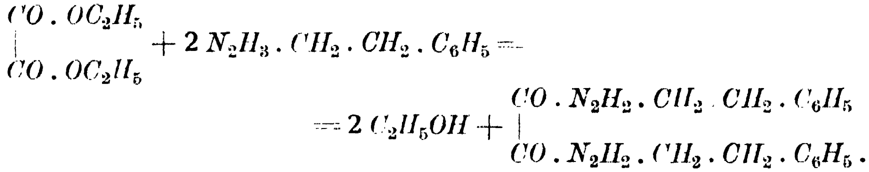
Le produit n'ayant aucune tendance à cristalliser, sa nature osazonique a dû être établie de manière indirecte: A cet effet, l'huile a d'abord été lavée avec soin à l'eau (pour éliminer les restes éventuels de sucre libre), puis elle a été chauffée au bain-marie avec 1 *gr* de phénylhydrazine en solution dans l'acide acétique dilué. Au bout de quelques minutes, le liquide réactionnel sépara une osazone cristallisée qu'on a pu identifier avec la phénylosazone de fructose (glucose).

Elle fondait en effet, après lavage à l'acétone et recristallisation dans l'alcool dilué, entre 207 et 209°, ce qui concorde avec le point de fusion de la phénylglucosazone.

L'huile initiale était évidemment la β-phénoéthylosazone du fructose, dans laquelle la phénylhydrazine a ultérieurement remplacé les restes phénoéthylhydraziques ($C_6H_5CH_2 . CH_2NH . N=$).

β-Phénoéthylhydrazide oxalique.

Elle a été préparée par la réaction



$$\begin{array}{l} CO\,.\,OC_2H_5 \\ | \\ CO\,.\,OC_2H_5 \end{array} + 2\,N_2H_3\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5 = 2\,C_2H_5OH + \begin{array}{l} CO\,.\,N_2H_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5 \\ | \\ CO\,.\,N_2H_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5\,. \end{array}$$

On mélange avec précaution 0·5 *gr* d'oxalate d'éthyle (1 mol.) avec 1 *gr* de base hydrazique (2 mol.) sans employer de solvant. La réaction est violente, elle dégage beaucoup de chaleur. Après refroidissement, le mélange se prend en une masse cristalline, composée sous le microscope de très longues aiguilles. Le produit est lavé à l'éther (dans lequel il est peu soluble) et séché dans le vide sulfurique.

L'hydrazide fond entre 161 et 162°. Elle se dissout facilement dans l'alcool à 96°/₀ chaud, mais par refroidissement, même très lent, elle se sépare à l'état d'une gelée.

Microdosage d'azote.

Substance: 6·878 *mgr*, N_2 1·035 *cc* (21°, 738 *mm*).

$C_{18}H_{22}N_4O_2$: Calculé N 17·18°/₀.
Trouvé N 16·97°/₀.

β-Phénoéthylhydrazide dibenzoïque.

En vue de préparer le dérivé monobenzoylé, nous avons mélangé, en solution éthérée, 1 *gr* de base hydrazique (2 mol.) avec 0·52 *gr* de chlorure de benzoyle. La réaction était assez violente. Après un certain temps, le liquide se troublait par des cristaux mais qui ne constituaient que le chlorhydrate de l'hydrazine initiale. Le filtrat éthéré a été abandonné à l'évaporation lente. Il restait une huile épaisse, incolore qui cristallisait partiellement au cours de 3 jours. Les cristaux ont été essorés, lavés par de l'alcool à 70°/₀, puis cristallisés dans l'alcool à 50°/₀ bouillant, essorés et séchés dans le vide sulfurique. Le produit pur ne pesait que 0·3 *gr*, le rendement était donc médiocre.

Le dosage d'azote a montré qu'on est en présence d'un dérivé dibenzoylé de la phénoéthylhydrazine:

Microdosage d'azote:

Substance: 10·23 *mgr*, N_2 0·75 *cc* (23°, 745 *mm*).

$C_{15}H_{16}N_2O$: Calculé N 8·14°/₀.
Trouvé N 8·29°/₀.

Le corps monobenzoylé exigerait 11·67% d'azote.

La phénoéthylhydrazine dibenzoylée cristallise dans l'alcool dilué (à 50%) en menus aiguilles pointues, groupées en houppes. Elle fond entre 144 et 145°. Dans l'alcool à 96% froid, l'acétone, le benzène, elle est facilement soluble, moins dans l'éther, insoluble dans l'eau et la ligroïne.

Phényl-β-phénoéthyl-semicarbazide

$C_6H_5 . NH . CO . N_2H_2 . CH_2 . CH_2 C_6H_5 .$

En milieu éthéré, on mélange 1·2 *gr* d'isocyanate de phényle et 1·36 *gr* de β-phénoéthylhydrazine.

La réaction est violente et fait séparer, avec un fort dégagement de chaleur, des cristaux incolores. On les essore, lave à l'éther et sèche sur de la porcelaine dégourdie. Le produit est purifié par une cristallisation dans l'alcool à 96% chaud.

La semicarbazide pure ainsi obtenue est en belles aiguilles très longues, luisantes, fusibles à 148°.

Microdosage d'azote:

Substance: 9·600 *mgr*, N_2 1·41 *cc* (21°, 733 *mm*).

$C_{15}H_{17}N_3O$: Calculé N 16·47%.

Trouvé N 16·44%.

Phényl-β-phénoéthyl-thiosemicarbazide

$C_6H_5 . NH . CS . N_2H_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5 .$

On mélange, en solution éthérée concentrée, 1 *gr* de base hydrazique et 1 *gr* d'isothiocyanate de phényle. En peu de temps, une réaction énergique se déclare qui fait séparer le produit en cristaux incolores. On essore, lave à l'éther, recristallise dans l'alcool à 96% chaud.

La thiosemicarbazide forme de belles aiguilles incolores, luisantes, suintant un peu à 123° et fondant à 133°.

Microdosage d'azote:

Substance: 8·695 *mgr*, N_2 1·186 *cc* (21°, 732 *mm*).

$C_{15}H_{17}N_3S$: Calculé N 15·49%.

Trouvé N 15·25%.

Chlorhydrate de di-[β-phénoéthyl]-hydrazine

$(C_6H_5 . CH_2 . CH_2 .)_2N_2H_2 . HCl.$

Il prend naissance, comme produit accessoire, lors de la préparation de la β-phénoéthylhydrazine. On le purifie par cristallisation dans l'alcool et lavage à l'éther. Lorsqu'on le fait cristalliser dans l'eau bouillante, il y a hydrolyse partielle, mais on obtient malgré cela le chlorhydrate pur sous forme d'écailles faiblement jaunâtres d'éclat soyeux. Dans l'eau froide il est peu soluble, très bien dans l'eau bouillante, il est vrai au prix d'une hydrolyse partielle. L'alcool le dissout beaucoup déjà à froid, l'éther presque pas. Le point de fusion n'est pas net (comme pour beaucoup de sels): vers 130^0 on observe un suintement, vers 200^0 il y a fusion complète.

Dosage d'acide chlorhydrique:

Substance: 0·2107 *gr*, indicateur phénolphtaléine,
consommation de $NaOH$ $N/10$ (f = 1·0149) 7·55 *cc*.

$C_{16}H_{20}N_2 . HCl$: Calculé HCl 13·18$^0/_0$.
Trouvé HCl 13·26$^0/_0$.

Dosage d'azote:

Substance: 0·2122 *gr*, N_2 19·5 *cc* (21^0, 740 *mm*).

$C_{16}H_{21}N_2Cl$: Calculé N 10·13$^0/_0$.
Trouvé N 10·13$^0/_0$.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1106 *gr*, CO_2 0·2824 *gr*, H_2O 0·0767 *gr*.

$C_{16}H_{21}N_2Cl$: Calculé C 69·41$^0/_0$, H 7·65$^0/_0$.
Trouvé C 69·64$^0/_0$, H 7·76$^0/_0$.

Di-(β-phénoéthyl)-hydrazine

$(C_6H_5 . CH_2 . CH_2)_2 N_2H_2.$

Elle a été mise en liberté par addition de potasse caustique (5 *gr*), dissoute dans peu d'eau, à une suspension aqueuse de chlorhydrate (2 *gr*). Le liquide alcalin, renfermant une partie de l'hydrazine libre à l'état de cristaux, a été épuisé à l'éther, l'extrait a été séché par KOH en grains, débarrassé du solvant par distillation. Le résidu huileux ne tarda pas à cristalliser. Les cristaux ont d'abord été lavés par peu d'alcool méthylique, séchés sur de la porcelaine dégourdie, puis recristallisés dans l'alcool méthylique bouillant.

L'hydrazine libre forme de fines lamelles incolores, d'éclat nacré. Par frottement, ces cristaux deviennent électriques. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans les alcools méthylique et éthylique froids, bien soluble dans les alcools chauds. Le point de fusion est entre 64 et 65°.

Microdosage d'azote:

Substance: 14·620 *mgr*, N_2 1·522 *cc* (22°, 742 *mm*).

$C_{16}H_{20}N_2$: Calculé N 11·67%.
Trouvé N 11·76%.

Il reste à établir si la base constitue une hydrazine symétrique ou asymétrique, ce qu'on verra en étudiant sa manière de se comporter vis-à-vis des aldéhydes et des cétones. Les essais respectifs seront faits aussitôt que nous disposerons d'une quantité un peu plus considérable de matière.

Autres dérivés de la β-phénoéthylhydrazine.

Outre les corps signalés plus haut, nous avons essayé de préparer les dérivés des composés suivants: diacétyle, aldéhyde benzoïque, glucose, arabinose, acide acétique. Dans tous ces cas nous avons obtenu des huiles ou des masses incristallisables jusqu'ici; c'est pourquoi nous renonçons à les décrire dès maintenant et remettons leur étude à plus tard.

Laboratoire de Chimie organique
de l'Institut Polytechnique tchèque de Prague
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

1) *Collection* 1931, *3*, 250.
2) *Journ. Chem. Soc.* *95*, 2194.

NOTICES PHYTOCHIMIQUES.
I. SUR LES GLUCIDES DE LA GOMME DE VISCARIA VULGARIS (LYCHNIS VISCARIA *L.*)

par E. VOTOČEK et F. VALENTIN.

Beaucoup de gommes végétales ont déjà été étudiées, au cours des années, au point de vue de leur composition, notamment celles qui présentent de l'intérêt soit pour l'industrie, soit pour la médecine.

Parmi les plantes communes de nos prairies, il en est une dont le produit de sécrétion gluant a échappé jusqu'ici à l'attention des chimistes, sans doute parce qu'il ne se forme pas en quantités suffisantes. C'est la Lychnide visqueuse (viscaria vulgaris), appelée vulgairement Bourbonnaise, plante fleurissant en juin, et dont la tige présente de distance en distance, au-dessous des articulations, des bandes de matière gluante.

Ayant eu l'occasion, le printemps dernier, de récolter une quantité un peu considérable de viscaria, nous avons cru intéressant d'examiner, ne fût-ce que d'une manière préliminaire, la nature de sa gomme caractéristique pour voir si elle appartient aux glucides et, dans le cas positif, quels sont les principaux sucres entrant dans sa composition.

Afin de retirer la matière gommeuse à la plante, les parties gluantes de la tige ont été introduites dans de l'eau bouillante, puis épuisées par cette eau, se qui fit entrer la gomme en solution aqueuse. Celle-ci a été concentrée au bain-marie, déféquée par l'acétate de plomb, débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré et ramenée par évaporation à l'état sirupeux.

Le sirop obtenu, jaunâtre, donnait une belle coloration violette avec l'α-naphtol et l'acide sulfurique concentré, réduisait sensiblement la liqueur cupropotassique, se montrait dextrogyre au polarimètre. Tout cela met en évidence que la gomme soluble dans l'eau du viscaria vulgaris renferme des glucides.

Pour isoler la gomme, le sirop a été précipité par l'alcool à 96°/$_0$, et la masse gluante obtenue a été débarrassée de l'eau par broyage répété avec de l'alcool absolu. On finit par l'obtenir sous forme d'une poudre très hygroscopique qu'il fallait conserver au dessiccateur sulfurique.

C'est sur ce produit insoluble dans l'alcool que nous avons effectué la recherche des constituants sucrés de la gomme de Viscaria.

A cet effet, la »gomme« a été soumise à l'hydrolyse par chauffage, dans un bain-marie, pendant 6 heures, avec de l'acide sulfurique à $1^0/_0$. Par le procédé habituel (élimination de l'acide sulfurique par le carbonate de plomb et du plomb par l'hydrogène sulfuré), on a fini par obtenir un sirop sucré dont le pouvoir réducteur (déterminé, comme d'ailleurs dans tous les essais suivants, par la méthode Bertrand), était environ 3 fois plus fort que pour la matière gommeuse avant l'hydrolyse sulfurique. Pour éliminer, autant que possible, les polyoses échappés à l'hydrolyse, le sirop a été précipité à chaud par un excès d'alcool à $96^0/_0$ bouillant, puis, après filtration, concentré de nouveau à consistance sirupeuse.

Le pouvoir rotatoire de ce sirop, ramené à la matière sèche réductrice (Bertrand), a été trouvé $[\alpha]_D = + 33{\cdot}7^0$.

Une deuxième hydrolyse, opérée, avec une autre partie de la »gomme« initiale, au moyen d'acide sulfurique à $2^0/_0$ (chauffage de 6 heures) a fourni, après purification à l'alcool, un sirop dont la matière sèche réductrice tournait $[\alpha]_D = + 37{\cdot}3^0$, ce qui concorde suffisamment avec le chiffre ci-dessus.

Sur les sirops sucrés obtenus ainsi par hydrolyse divers essais de recherche des monoses ont été effectués:

L'essai avec 1 mol. d'acétate de phénylhydrazine n'a pas révélé de mannose, l'excès du réactif a donné, à chaud, une phénylosazone jaune qui, purifiée par un lavage à l'acétone, présentait le point de fusion de la phénylosazone de glucose (mannose, fructose), c'est-à-dire fondait à 208° avec décomposition.

La recherche du fructose au moyen de la méthylphénylhydrazine (Neuberg) n'a pas donné de résultat positif bien que la réaction colorée au carbazole, l'acide acétique anhydre et l'acide chlorhydrique concentré (Votoček)*) ait donné la coloration violette caractéristique des cétohexoses.

---

*) Voici comment on opère dans cet essai au carbazol, dont je me sers depuis des années pour la recherche des cétohexoses. Un petit peu de carbazol est additionné, dans un verre à essai, de 2 *cc* d'acide acétique anhydre et d'une goutte d'acide chlorhydrique fumant. On ajoute une goutte de la solution à analyser et l'on chauffe le tout pendant 10 minutes dans un bain-marie bouillant. Quand la solution sucrée renferme au moins $1^0/_0$ de cétose, le liquide acquiert une coloration cerise, tandis qu'avec les aldohexoses ou les aldopentoses le mélange reste pratiquement incolore, même alors que la solution sucrée contient plusieurs $^0/_0$ de sucre. — Comme les autres réactions colorées des cétoses celle au carbazol est due, elle aussi, à l'oxyméthylfurfurol formé par la déshydratation du cétose.

Le sirop donnait, de plus, la réaction colorée rouge cerise des pentoses au moyen de la phloroglucine et l'acide chlorhydrique (Tollens). Le dosage des pentoses par la méthode habituelle de distillation avec l'acide chlorhydrique à 12°/₀ et précipitation du distillat par la phloroglucine (Tollens) a révélé dans la matière sèche réductrice 40·9°/₀ de pentoses, d'où l'on calcule pour les hexoses 59·1°/₀.

L'oxydation nitrique du sirop sucré n'a pas donné d'acide mucique, ce qui exclue la présence de galactose.

Pour établir la nature des pentoses du sirop, nous avons fait d'une part l'essai à la diphénylhydrazine (Neuberg), d'autre part l'essai d'oxydation à l'eau de brome (Bertrand). Dans le premier essai nous n'avons pas obtenu la diphénylhydrazone peu soluble caractéristique de l'arabinose, alors que par le second nous avons pu révéler le xylose sous forme de xylonobromure de cadmium.

En considérant 1° l'absence de quantités sensibles de mannose, de fructose et de galactose, 2° l'obtention d'une phénylosazone peu soluble dans l'acétone et fusible à 208°, 3° la présence de xylose, on peut conclure à l'existence du glucose comme constituant hexosique du sirop à côté du xylose.

Cette conclusion est corroborée par le pouvoir rotatoire de la matière sèche réductrice: Un mélange de 59°/₀ *d*-glucose et de 41°/₀ *d*-xylose exigerait une rotation $[\alpha]_D = +38{\cdot}4^0$, alors que la valeur trouvée était $[\alpha]_D = +37{\cdot}3^0$, ce qui est suffisamment en accord.

En résumé, on peut dire que *la partie principale de la gomme de Viscaria vulgaris est constituée par un polyose (ou des polyoses) à base de d-glucose et de d-xylose.*

Institut de Chimie organique
de l'École Polytechnique tchèque à Prague
(Tchécoslovaquie).

COLLECTION

DES TRAVAUX CHIMIQUES DE TCHÉCOSLOVAQUIE	OF CZECHOSLOVA CHEMICAL COMMUNICATIONS

RÉDIGÉE ET PUBLIÉE PAR · EDITED AND PUBLISHED BY

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ

SOUS LE PATRONAGE DE LA · UNDER THE PATRONAGE OF THE

REGIA
SOCIETAS SCIENTIARUM BOHEMICA

1932

ANNÉE IV YEAR

No. 7—8

JUILLET-AOÛT · JULY-AUGUST

PRAGUE
Tiskárna »Politika«

PUBLICATION MENSUELLE SUBVENTIONNÉE PAR LE MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE DE LA RÉPUBLIQUE TCHÉCOSLOVAQUE.

PUBLISHED MONTHLY WITH THE AID OF THE BOARD OF EDUCATION OF THE CZECHOSLOVAK REPUBLIC.

TABLE DES MATIÈRES: - CONTENTS:

O. TOMÍČEK and B. SUCHARDA: "Chloramine" as a reagent in volumetric analysis . . . . p. 285
V. HOVORKA: Étude sur le dosage pondéral du sélénium dans les composés sélénieux au moyen de l'hydrazine et de ses sels . . . . p. 300
S. ZELTZER: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXV. — An investigation of solutions of gallium, titanium, vanadium, niobium and tantalum . . p. 319
I. ŠLENDYK: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXVI. — The decrease of hydrogen overpotential effected by traces of platinum . . . . p. 335
R. LUKEŠ: Sur la réduction électrolytique des pyrrolones et des Δ_2-pyrrolines . . . . p. 351
F. VALENTIN: Sur un nouvel anhydrogalactose . . . . p. 364
LIVRES NOUVEAUX: E. VOTOČEK: Dictionnaire polonais-tchèque de Chimie. (Polsko-český slovník chemický.) p. 376

LE JOURNAL THE JOURNAL

COLLECTION

des travaux chimiques de Tchécoslovaquie

of Czechoslovak chemical communications

paraît une fois par mois. Le montant de l'abonnement annuel est fixé à l'équivalent de 26 francs suisses et peut être adressé à l'une des adresses suivantes:

appears monthly; the annual subscription equivalent to 26 Swiss Francs may be sent to one of the following addresses:

Deutschland, Danmark, Norge, Sverige: 21 RM. Otto Harrassowitz, Leipzig C. 1., Querstrasse 14.

France: 120 Frs. Les Presses Universitaires de France, 49, Boulevard St. Michel, Paris (V.).

Great Britain: £ 1, Mr. W. Muller, 26, Hart Street, London W. C. 1.

Japan: 11 Yen, Marusen Company, Ltd. 6, Nihonbashi, Tori-Nichome, Tokyo.

United States of America: $ 5, International Art & Science Book Co., 192 Broadway, New York, N. Y.

Č. S. R.: 170 Kč, Dr. J. Heyrovský, Prague II, Albertov 2030.
Postal Check No 89.262.

Rédacteurs et éditeurs: Editors and Publishers:

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ,

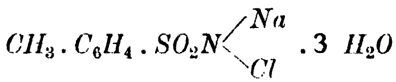
professeur de Chimie organique à l'École Polytechnique tchèque
Prague II, Trojanova 13.
Tchécoslovaquie.

Professor of Physical Chemistry, Charles' University
Prague II, Albertov 2030.
Czechoslovakia.

"CHLORAMINE" AS A REAGENT IN VOLUMETRIC ANALYSIS

by O. TOMÍČEK and B. SUCHARDA.

The sodium salt of para-toluene sulphon chloramide, which has the structural formula



$$CH_3 . C_6H_4 . SO_2N\begin{smallmatrix}Na\\Cl\end{smallmatrix} . 3\ H_2O$$

comes in the trade in a more or less pure state under the name »chloramine« or some other registered mark.

It is obtained as a byproduct in the manufacture of saccharin from p-toluene-sulphonic acid[1]) and is used as a disinfectant and bactericidal substance or as an oxidizing agent even for industrial purposes[2]) or finally as an analytical reagent.[3])

In aqueous solutions the chloramine is hydrolysed according to the formula

$$CH_3C_6H_4 . SO_2NClNa + 2H_2O \rightleftarrows CH_3C_6H_4SO_2NH_2 + NaOH + HOCl$$

In these solutions a part of the chlorine contained in chloramine is, thus, present as hypochlorite. The solutions show an alkaline reaction; thus in 1 per cent solution p_H is 10·05.[4]) The hydrolysis increases with increasing concentration of hydrogen ions and becomes complete in acidified solutions.

Therefore, aqueous solutions of chloramine are from the chemical point of view similar in their behaviour to the aqueous solutions of hypochlorites of alkali- or alkaline earth metals. In comparison with the latter they possess, however, an essential and important property of being more stable. The chloramine — when kept in dry vessels of dark glass — is very stable even in the solid state.

The mechanism of the oxidizing action of chloramine solutions has been discussed by several authors.[5])

The use of chloramine for analytical purposes was not till recently very frequent. A. Mc Millan and W. Easton[6]) have carried out some potentiometric determinations of arsenites, tin, sodium antimonyl tartrate and ferrous ammonium sulphate; they do not state, however, the particulars of the reaction conditions and of the process of titration. I. M. Kolthoff and N. H. Furman[7]) have expressed the opinion that chloramine could be used for titrations in neutral or moderately alkaline solutions. They mention the possibility of the exact titration of iodide ions, stating also the sluggish oxidizing action of chloramine on ferrous ions. These facts are based on their unpublished experiments which were made with this reagent. In other publications dealing with the subject the attention is paid more to the possibility of the determination of chloramine itself and of its oxidizing capacity than to the use of aqueous solutions of chloramine as a volumetric reagent.[8])

The aim of the present authors was to investigate the analytic behaviour of chloramine. The attention was paid first to the preparation and stability of the volumetric solutions of chloramine. Then, the process of volumetric determination of several oxidizable substances was followed in detail by means of the potentiometric titration arrangement. The experimental conditions were varied within wide limits, especially those of different hydrogen ion concentrations. The experiments were carried out with arsenites, with salts of antimony and tin and their mixtures, and with solutions of ferrous, ferrocyanide and iodide ions.

The solutions and apparatus employed. — The stability of volumetric solutions of chloramine.

The volumetric solution of chloramine was prepared from chloramine-T, C. P. of the firm Heyden. The solutions were made either directly from this commercial product, or from a specimen which was purified by crystallization from hot aqueous solution and dried over concentrated sulphuric acid. The experiments adduced below show that there was practically no difference in the behaviour of the solutions prepared from both samples. We have used, however, mostly the solutions prepared from the recrystallized sample.

The 0·1 *N* solution was prepared by dissolving 14·1 *gr* of chloramine in 1.000 *ccs* of distilled water. The solution was kept in a flask of brown glass with ground stopper. The solution is very slightly opalescent and has a very moderate characteristic smell.

The titre of the solution was determined iodometrically in the presence of hydrochloric acid by means of 0·1 *N* solution of sodium thiosulphate then by means of 0·1 *N* solution of sodium arsenite according to the modified method by A. Noll[9]) and finally also in the presence of hydrochloric acid according to Győry's method.[10]) All methods have given practically identical results.

The titre of the solutions prepared was controlled in frequent time intervals by the first two methods. Numerous experiments have proved that 0·1 *N* solutions of chloramine when stored in well closed dark flasks do not change (within the limits of experimental error) for two or three months.

Examples: *Solution No 1* (from recrystallized chloramine) had when controlled iodometrically with 0·1 *N* sodium thiosulphate the titre: on the first day 0·10599, on the third day 0·10599, on the fifth day 0·10599 (titration with *N*/10 sodium arsenite gave 0·10600) and on the seventh day 0·10599.

Solution No 2 (from recrystallized chloramine) had — when controlled iodometrically with 0·1 *N* sodium thiosulphate in presence of hydrochloric acid — the titre: on the first day 0·10480, on the fifty-second day 0·10495, on the sixty sixth day 0·10500.

Solution No 3 (from c. p. Heyden's specimen) when prepared had the titre 0·10223 (determined iodometrically) and 0·10221 (determined with sodium arsenite on the same day). The solution was controlled iodometrically on the eightieth day and was found to be 0·10210-normal.

Other reagents employed in this work were of a purity sufficient for our purpose. Their titre was determined according to the usual volumetric methods of known precision. The substances employed, namely sodium oxalate, sodium iodate, sodium bromate, potassium bichromate, and arsenic trioxide which was used also for the preparation of arsenite as well as fused sodium chloride, were all of well defined composition and of the purity required. Hydrochloric acid was redistilled before use.

The volumetric vessels were calibrated and in the comparative experiments the same vessels were employed.

The usual potentiometric arrangement employed has been already described by one of the present authors.[11]) As an indicating electrode served a spiral of platinum wire approximately 1 *mm* in diameter; besides, a thinner wire (0·6 *mm* in diameter, 50 *mm* long) wound into a spiral and sealed in a glass tube with mercury contact was employed in some experiments. The solution investigated was connected through the saturated potassium chloride bridge with a saturated calomel electrode. Solutions were stirred either by a motor driven stirrer or in some cases by a stream of purified carbon dioxide.

Titration in neutral and alkaline media.

The above mentioned solutions of the oxidizable substances were titrated with 0·1 N solutions of chloramine in neutral, alkaline or in acid media. Numerous experiments carried out with neutral or slightly alkaline solutions have shown that salts of trivalent antimony, bivalent tin, ferrous salts, ferrocyanides and iodides could not be titrated with chloramine. The direct titration of arsenite in both neutral and alkaline solutions was equally impossible, as was seen from the process of titration when following it potentiometrically. The potential was setting in very sluggishly, the rate of oxidation reactions being very slow. No improvement was found when reversing the order of titration, i. e., when chloramine solution was titrated with arsenite. The titration of arsenite in moderately alkaline solution (in the presence of $NaHCO_3$) was successful only in presence of a little iodide which acts as a catalyser. In this case sufficed an addition of 0·05—0·1 *ccs* of the molar potassium iodide solution to 100 *ccs* of the final volume. When following the course of this titration it was observed that the potential does not change appreciably almost to the point of inflection; at the inflection point the solution becomes coloured with iodine — especially when a little starch solution was added — and the potential rises quickly and distinctly towards a constant value. The inflection point coincides practically with the result of the visual titration according to Noll's method; thus our results have confirmed the reliability of this method. It has to be mentioned that the p_H of the titrated solution of arsenite has to be made slightly alkaline by adding 3—5 *grs* of $NaHCO_3$ to 100 *ccs* of the solution if it was neutral or acidified. Since the visual titration is more rapid and equally exact, its application is preferable to that of the potentiometric titration.

Titration in acid solutions.

In acid solution all ions mentioned above are easily titrated with chloramine solutions. The most advantageous is the titration in the presence of hydrochloric acid as follows from the experiments described below:

Arsenites. A. Mc Millan and W. Easton (l. c.) state that the point of equivalence can be determined by potentiometric titration very exactly; they adduce, however, that when titrating the same solution of arsenite the factor found was: 1·004, 0·998, 1·006, 1·004. They prepared the solution of arsenite by dissolving arsenic trioxide in sodium hydroxide solution, which was then acidified with hydrochloric acid; they do not state, however, the amount of hydrochloric acid used and do not describe the details of the course of the titration. In our own experiments it was found that the most suitable concentration of hydrochloric acid in the solution titrated is between 0·35 and 1·75 normal. After each partial addition of the volumetric solution of chloramine the potential of the indicating electrode at first rises and then slowly decreases; it is necessary to wait for the establishment of a constant potential especially in the region of the equivalent point, which lasts on average 3 to 7 minutes.

When the maximum rate of the change of potential was attained, further additions of chloramine produce a rapid increase of the potential which is set up in a shorter time (approximately in 1 minute). To promote the rapid attainment of the constant potential values it is advisable to heat the platinum electrode before each titration and to stir the solution during the determination. It is advisable to employ as the indicating electrode a shorter platinum wire and immerse it whole into the titrated solution already at the beginning of experiment. The titration is carried out conveniently at room temperature. It is, however, more suitable to warm the solution to 55—65° C and to stir it (e. g. by a stream of carbon dioxide). This method leads to a more rapid setting in of the potential (1—2 minutes). However, even with this procedure it is necessary to wait for 3 to 4 minutes between each successive addition in order that the potential may acquire its constant value in the region of the inflection point.

The absolute value of the inflection potential does not change very much with the concentration of hydrogen ions in the solution, the jump of the potential is, however, greater in more concentrated solutions of acid.

No difference was observed in the behaviour of recrystallised chloramine and of the c. p. commercial product.

Example: 20·00 *ccs* of 0·09996 normal arsenite solution was mixed with 50 *ccs* of water and titrated with exactly 0·1 *N* chloramine in the presence of different amounts of hydrochloric acid (density 1·14). The number of *ccs* of the chloramine solution employed was in 1·75 *N HCl*: 19·93, 19·95; in 0·35 *N HCl*: 19·94, 19·94 and 19·93 *ccs*. According to these determinations the normality of the arsenite solution is: 0·09965, 0·09975, 0·09970, 0·09970 and 0·09965.

Examples of the course of titration are given in the following tables (I, II) which are representative of the many experiments carried out.

Table I.

20·00 *ccs* of the aqueous solution of 0·09996 *N* sodium arsenite was titrated with exactly 0·1 *N* aqueous solution of chloramine (a *ccs*) in 1·75 *NHCl* at 20° C.*)

a *ccs*	π millivolts								$\Delta\pi/\Delta a$
0·0	+ 446								
19·20	524	504	492	482	474	470	470		
19·30	572	500	482	470	466	466			
19·40	589	516	487	475	470	468	466		
19·50	590	537	503	484	476	470	468		
19·60	577	536	502	481	471	470	468		
19·70	596	535	492	474	468	466	466		
$19{\cdot}72^5$	595	537	487	467	467				
19·75	592	536	494	470	470				
$19{\cdot}77^5$	611	554	518	492	482	478			
19·80	648	556	508	490	486	482	478		
$19{\cdot}82^5$	640	565	522	507	482	478			
19·85	592	550	495	486	480	477			
$19{\cdot}87^5$	614	454	470	460	455				40
19·90	612	508	475	460	456				400
$19{\cdot}92^5$	620	525	466	466					15.360
19·95	714	754	791	809	818	836	842	850	3.680
$19{\cdot}97^5$	934	950	938	942	942				400
20·00	952	952	952						160
$20{\cdot}02^5$	956	956							160
20·05	960	960							110
20·15	971	971							45
20·35	988	980	980						

Inflection point at 19·94 *ccs*.
Normality found 0·09970.

Our experiments have shown that for *visual* titration of arsenite with chloramine in acid solutions methyl red can be used as an indicator according to Győry's method (l. c.). In solutions containing normal hydrochloric acid and having a temperature of 30—40° C a very small excess of chloramine produces an instantaneous decolouration of the added methyl red. The addition of 2 drops of 0·2 per cent methyl red solution is sufficient for 100 *ccs* of the solution. The results obtained by this method are in good agreement with the results of the visual titration of arsenite carried out in alkaline medium according to Noll as well as with the results of the potentiometric titration of arsenite with chloramine.

---

*) The potential value was read immediately after the addition of the titrating reagent and then at 1 minute intervals until the potential had reached a constant value.

Table II.

20·00 *ccs* of the aqueous solution of 0·09996 N sodium arsenite was titrated with exactly 0·1 N aqueous solution of chloramine (a *ccs*) in 0·35 $N\ HCl$ at 20° C.

a *ccs*	π millivolts							$\Delta\pi/\Delta a$
0·00	+447							
19·10	687	686	682	680	678	674	674	
19·20	669	667	665					
19·30	666	662	658	653				
19·40	656	652	648	645				
19·45	648	645	639	632	630			
19·55	646	642	636	628	624			
19·65	646	642	634	630	624			
19·70	640	632	627	620				
19·72^5	636	634	630	622				
19·75	634	627	623	618				
19·77^5	629	623	620	618				
19·80	628	626	618	615				
19·82^5	631	627	622	615				
19·85	627	622	621	615				
19·87^5	637	631	626	620				
19·90	634	633	630	620				80
19·92^5	635	635	630	622				6000
19·95	646	682	746	766	772	772		2720
19·97^5	806	825	835	840	840			1640
20·00	845	838	852	881				1600
20·02^5	902	921	921					1320
20·05	938	954	954					400
20·07^5	964	964						280
20·10	971	971						90
20·20	980	980						

Inflection at 19·94 *ccs.*
Normality found 0·09970.

Example: 20·00 *ccs* of 0·10120 normal arsenite solution (equal to 20·24 *ccs* of the exactly 0·1 N solution) was titrated with exactly 0·1 N chloramine:

a) in presence of acid sodium carbonate, of a trace of potassium iodide and of a little starch solution. Used 20·20 and 20·24 *ccs*, mean 22·22 *ccs*.

b) in acid solution with the addition of methyl red. Used: 20·20 and 20·25 *ccs*, mean: 20·23 *ccs*.

From these determinations the normality of the arsenite was according to *a)* 0·10110 and according to *b)* 0·10115.

Antimony. For determination of trivalent antimony by potentiometric titration with chloramine the solutions of chemically pure antimonous chloride, free of arsenic and tin compounds were used. The solutions were acidified with hydrochloric acid and the titre was determined visually according to Györy (l. c.) and by potentiometric titration with potassium bromate according to E. Zintl and H. Wattenberg.[12])

The titration of trivalent antimony with chloramine leads to good results when hydrochloric acid solution is used. The concentration of acid has no essential influence either on the progress or on the result of the titration. Approximately, 1 *N HCl* serves the purpose the best. It is necessary, however, to work at 55—60° C, because at this temperature the potentials reach their final values more rapidly than at room temperature. It is advisable to stir the liquid with a stream of carbon dioxide. As the indicating electrode the small platinum spiral described above was employed.

At the beginning of titration when only small portions of chloramine are being added the potential at first rapidly increases and then slowly returns to lower values. The nearer to the point of equivalence the more rapidly occurs the stabilisation of the potential. After the point of equivalence has been reached the potential increases rapidly and regularly. The total jump in the potential is in this case about the same as when titrating arsenite in the same conditions.

Example: 20 *ccs* of 0·12860 normal antimonous chloride (= 25·72 *ccs* of the exactly 0·1 normal $SbCl_3$) was titrated with exactly 0·1 normal chloramine. Used: 25·71 and 25·75 *ccs*, mean: 25·73 *ccs*. The normality of the antimonous chloride solution as derived from this result is 0·12865.

For *visual* titration of trivalent antimony in acid solution methyl red can be used as an indicator similarly as it was for titration of arsenites. A very small excess of chloramine causes the colour of the indicator to disappear instantly at the temperature of 40 to 50° C (the addition of 1 or 2 drops of 0·2 per cent methyl red solution suffices for 50 to 100 *ccs* of the liquid).

Example: 20.00 *ccs* of 0·1286 normal antimonous chloride (= 25·72 *ccs* of the exactly 0·1 *N* $SbCl_3$) was titrated with exactly 0·1 normal chloramine with the addition of methylred. Used: 25·70, 25·75, 25·73, 25·78 and 25·74 *ccs*; mean: 25·74. The normality of the antimonous chloride solution as derived from this result is 0·12870.

By keeping to the adduced conditions antimonous chloride can be exactly titrated with chloramine potentiometrically as well as visually. A comparison of the process of titration of trivalent antimony with bromate and chloramine shows that the setting in of the potential especially in the region of the equivalence point is more rapid when chloramine is employed. The course of the visual titration is with both these reagents practically the same and the disappearance of the indicator colour is in both cases equally sharp.

Tin. The compounds of bivalent tin can be determined potentiometrically with equal precision. In the experiments described above the agitation of the solutions by a stream of carbon dioxide was advantageous for thorough mixing of the solutions. When titrating the solutions of stannous salts the use of the carbon dioxide is indispensable because stannous compounds are easily oxidizable.

For experiments a solution of stannous chloride was employed prepared from chemically pure specimen free from other heavy metals. The titre of the solution was determined by potentiometric titration with bromate.

Numerous experiments have shown that the concentration of hydrochloric acid has no great influence upon the results (normal concentration of the acid may be recommended). On the other hand the temperature exerts an appreciable influence. The setting in of the potential during the titration at room temperature is extraordinarly slow, whereas at 55—65^0 C the final potential values are attained rapidly (especially near the equivalence point). The indicating electrode should be a small platinum spiral and has to be entirely submerged in the solution. In these conditions (temperature of 55—65^0 C; atmosphere of carbon dioxide, guarded against oxidation) the results of potentiometric titration are quite satisfactory. An example of the process of titration is given in table III.

Stannous chloride cannot be determined exactly by means of *visual* titration using methyl red as an indicator. In this respect stannous chloride differs from the compounds of trivalent arsenic and antimony. The visual titration of stannous chloride with bromate is equally unsatisfactory, although some authors claim to have attained good results.

Example. 20·00 *ccs* of stannous chloride solution (equal to 13·44 *ccs* of 0·1 N $SnCl_2$) were titrated with exactly 0·1 N chloramine. Used: 13·40, 13·42, 13·40, 13·48, 13·46 *ccs*; mean: 13·43 *ccs*.

Titration of arsenic in mixtures with antimony and tin. Since the inflection potentials observed — when titrating the compounds of trivalent arsenic and antimony separately with chloramine — are not very distant, it is clear that a stepwise titration of a mixture of these substances cannot be carried out. When titrating the mixture of arsenite and antimonous chloride only one inflection is observed: the amount of chloramine used to reach this point equals to the sum of the *ccs* of the reagent required for titrating these substances separately. The titration of a mixture of arsenites and stannous chloride cannot be carried out owing to the complications due to the chemical character of these substances.

Table III.

20 *ccs* of the aqueous solution of stannous chloride (equal to 13·44 *ccs* of 0·1 *N* $SnCl_2$) were titrated with exactly 0·1 *N* aqueous solution of chloramine (a *ccs*) in the presence of *N* hydrochloric acid at a temperature of 55—65° C in a continuous stream of carbon dioxide.

a *ccs*	π millivolts				$\Delta\pi/\Delta$ a
0·00	+ 34				
5·00	12	7			
11·00	20	30			
12·00	30	26			
12·50	33	25			
13·00	42	40			
13·40	56	55			
13·42^{5}	60	60			200
13·45	74	74			560
13·47^{5}	258	357	458	473	15960
13·50	532	596	604		5240
13·52^{5}	674	690	682		3120
13·57^{5}	764	775	776	770	1760
13·67^{5}	874	886	886		1160
14·70	1008	1008	1008		122

Inflection at 13·46.

Example. A mixture of 10·12 *ccs* of exactly 0·1 norm. arsenite with 12·88 *ccs* of 0·1 norm. antimonous chloride in the presence of normal hydrochloric acid required 23·10 and 23·14 *ccs*, mean 23·12 *ccs* of exactly 0·1 normal chloramine. The same amount of initial solutions when titrated visually with exactly 0·1 norm. potassium bromate required 23·00, 22·90 *ccs*., mean 22·95 *ccs*.

Ferrous ions. A solution of ferrous chloride, free from other heavy metals, was used for experiments. The titre of the solution was determined by visual titration with potassium permanganate according to the method of Reinhard-Zimmermann as described in the book by I. M. Kolthoff[18]) and also by potentiometric titration with potassium bichromate. Experiments were made also with a solution of pure ferrous ammonium sulphate, the concentration of this solution being similarly determined.

In this case it was found again that the titration with chloramine can be carried out only in the presence of hydrochloric acid. It is suitable to titrate at room temperature and to stir the solution with a stream of pure carbon dioxide. The greater the concentration of hydrochloric acid, the more rapidly the potential reaches its final value and the larger is the potential jump at the inflection point. The practicable concentration of hydrochloric acid was found to be within limits of from 2 to 3 normal acid. The solutions acidified with sulphuric acid could not be titrated at all. A great concentration of sulphate ions hinders the titration.

Examples. *A. Ferrous chloride.* 20·00 *ccs* of 0·10360 N $FeCl_2$ (20·72 *ccs* of 0·1 N $FeCl_2$) diluted with 50 *ccs* of water in the presence of 0·9 N, 2·4 N, 2·9 N, 3·4 N, 4·9 N hydrochloric acid required 21·01, 20·71, 20·73, 20·75 and 20·89 *ccs* of exactly 0·1 N chloramine respectively. The normality of the solution derived from these determinations was: 0·10505, 0·10355, 0·10365, 0·10375, 0·10445.

B. Ammonium ferro-sulphate. 20·00 *ccs* of 0·095530 N solution of Mohr's salt (= 19·06 *ccs* of 0·1 N $(NH_4)_2SO_4 . FeSO . 6H_2O$) on titration with exactly 0·1 N chloramine in the presence of 2·9 N HCl_1 required 19·10 *ccs* (the solution of recrystallised chloramine) and 19·01 *ccs* (the solution of commercial product).

The *visual* titration of ferrous ions using methyl red as indicator is not possible.

Ferrocyanide ion. A solution of pure potassium ferrocyanide used in experiments was standardised by potentiometric titration with potassium permanganate following the prescriptions given by I. M. Kolthoff and N. H. Furman.[14] Ferrocyanide ions also can be exactly titrated potentiometrically at room temperature. The solution has to be stirred (e. g. with a stream of carbon dioxide) and should contain hydrochloric acid, suitably of normal concentration. In these conditions the course of the titration is sufficiently rapid and the potential sets in near the inflection point in about 5 minutes. In the presence of greater concentration of hydrochloric acid the final potentials are attained more quickly, the inflection point is, however, displaced towards higher values. Visual titration in the presence of methyl red as was possible with arsenites and antimonous chloride, cannot be carried out.

Example. 20·00 *ccs* of the 0·09960 N potassium ferro-cyanide (= 19·92 *ccs* of 0·1 N $K_4Fe(CN)_6$) required in 1 N HCl: 19·98, 19·98 *ccs* and in 2·9 N HCl: 20·35 and 20·38 *ccs* of exactly 0·1 norm. chloramine. The normality of the solution derived from these determinations was: 0·09990, 0·10175 and 0·10190.

The experience gained during the investigation of the titration course of ferrous salts with chloramine leads to the supposition that the difficulties pointed out by Kolthoff and Furman[15] are probably due to the concentration and to the kind of the acid used.

Iodide ions. As already mentioned above the iodometric method for the determination of »active« chlorine is employed for analysis of chloramine and of its solutions. The oxidation of iodide with chloramine to iodine proceeds quantitatively.

Example. 20·00 *ccs* of 0·09995 molar potassium iodide was titrated with exactly 0·1 *N* chloramine in the presence of hydrochloric acid of varying concentration: thus, in 0·35 *N HCl* used: 19·98, 19·97 and 20·01 *ccs*, mean 19·98 *ccs*; in 0·5 *N HCl* used 20·02, 20·01 and 19·98 *ccs*, mean 20·00 *ccs*. The molarity of the potassium iodide solution was 0·0999 and 0·1000.

The titre of the potassium iodide solution used in our experiments was determined by potentiometric titration with 0·1 *N* silver nitrate which was standardized by chemically pure, fused sodium chloride. It was found that potassium iodide solutions can be titrated with high precision potentiometrically with chloramine in the presence of hydrochloric acid at room temperature. The concentration of hydrochloric acid has not in this case such a great influence as was the case with other substances. The concentration of hydrochloric acid may be suitably chosen as 0·5 normal (calculated for the final volume of the liquid). The setting up of the potential is in this case almost instantaneous and the maximum of inflection though not very considerable is very sharply defined. Potassium iodide solutions acidified with sulphuric acid cannot be titrated with chloramine.

An example of the potentiometric titration of a solution of potassium iodide with 0·1 normal chloramine solution is adduced in table IV.

Table IV.

20·00 *ccs* of the aqueous 0·09995 normal potassium iodide solution was titrated with exactly 0·1 *N* chloramine (a *ccs*) in the presence of 0·35 *N HCl* at room temperature.

a *ccs*	π millivolts	$\Delta\pi/\Delta a$
0·00	+ 257	
18·00	495	
19·00	500	
19·50	514	
19·70	529	
19·75	534	
19·80	540	120
19·85	549	180
19·90	562	260
19·92^5	572	400
19·95	588	640
19·97^5	613	1000
20·00	640	1080
20·02^5	657	680
20·05	665	20
20·10	678	260
20·15	688	200
20·25	702	140
20·35	715	

Inflection at 19·98 *ccs*. — Normality found 0·09990.

Summary.

The possibility of the use of sodium paratoluene-sulphon chloramide (»chloramine«) as volumetric reagent was investigated. It was found that:

1. The aqueous solution of chloramine in 0·1 N concentration is a very stable volumetric solution which when kept in dark glass vessels does not appreciably change its titre for at least three months.
2. The course of titration of different oxidizable substances was studied by means of a potentiometric arrangement. It was established that chloramine is not suitable for titration in neutral or slightly alkaline solutions; its use is, however, very advantageous in solutions acidified with hydrochloric acid.
3. It is possible to titrate potentiometrically with chloramine in the conditions stated in the paper the compounds of trivalent arsenic and antimony, stannous and ferrous salts, also ferrocyanides and iodide ions.
4. It is possible to titrate with chloramine visually — in the conditions stated in the paper — solutions of trivalent arsenic and antimony, using methyl red as an indicator.
5. The most suitable substance for standardization of chloramine solutions is arsenic trioxide. For this purpose any of the methods described in this paper can be employed. The volumetric solution of chloramine can be standardized indirectly with any iodometric standard and also with silver or fused sodium chloride.

Received May 11th, 1932.

The Institute of Analytical Chemistry
Charles' University, Prague.

Literature.

(1) J. S. Ford: Field hygiene and sanitation (1918).
Medical War Manual No. 6: Laboratory methods of the United States Army, II. edition (1919), pag. 35.
F. D. Chattaway: Nitrogen Halogen Derivatives of the Sulphonamides, *J. Chem. Soc. London, 87,* 145–171 (1905).
S. G. Clarke and co-workers: The Constitution of Chloramine-.*T. J. Chem. Soc. London, 128,* 189—190 (1927).
B. Fantus a. M. J. Smith: *Journ. Pharm. and Exp. Ther., 14,* 259—74 (1919).
P. J. Tarbouriech: *Bull. Sc. Pharmacol., 27,* 269—77.
E. Fullerton Cook: *Amer. Journ. Pharm., 90,* 629—33 (1918).
Dobbertin: *Münch. Med. Wchschr., 68,* 428—31.

A. **Gutmann**: *Z. anal. Chem., 65,* 246—254 (1924—5).
I. M. **Kolthoff**: *Pharm. Weekblad, 62,* 652—55.
H. **Dold**: *Münch. Med. Wchschr., 68,* 431—32.
Klimmer a. **Berger**: *D. Tierärztl. Wchschr., 29,* 503—10.
M. **Grünwald** a. F. **Bass**: *Klin. Wchschr., 1,* 2278—80 (1922).
W. V. **Kopfstein**: *Amer. Journ. Pharm., 95,* 101—4, (1923).
Aufrecht: *Pharm. Ztg., 68,* 839 (1923).
Chem. Fab. von **Heyden**: D. R. P. 390. 568; *Z.-Bl.,* 1924, II, 888.
R. **Feibelmann**: *Chem.-Ztg., 48,* 297—299 (1924).
W. H. **Heath**: *Journ. Assoc. Off. Agric. Chemists, 7,* 34—36 (1923).
G. **Lockemann** a. W. **Ulrich**: Zur Kenntnis des *p*-Toluolsulfochloramidnatriums (Chloramin-T, Chloramin, Mianin, Aktivin). *Ber. ges. Physiol., 29,* 800 (1924).
J. **van Caeckenberghe**: Chloramin. *Vlaamsch geneesk. tijds., 6,* 353—61 (1925).
K. **Süpfle**: Ueber den Mechanismus der Desinfektionswirkung von Chlorkalk und von Chloramin-Heyden. *Arch. f. Hyg., 97,* 176—82 (1926).
Farbenfabrik vorm. F. **Bayer** u. Co.: Brit. pat. 241579; *Z.-Bl.,* 1927, II, 977.
Geilinger: *Mitt. Lebensmitt. Hyg., Bern, 18,* 61—78.
Chem. Fabrik **von Heyden** A.-G.: D. R. P. 461637; *Z.-Bl.,* 1929, I, 1047—8.
R. A. **Feldhoff**: Ueber p-Toluolsulfonchloridnatrium. *Pharm. Ztg., 74,* 756—57, (1929).
2) P. **Krais**: *Monatschr. f. Textilind., 38,* 224—26 (1923).
P. Heermann: *Melliands Textilberichte, 5,* 181—84.
A. **Noll**: *Papierfabr., 22,* 385—7.
R. **Feibelmann**: *Seifensieder-Ztg., 51,* 290—91. — *Chem.-Ztg., 48,* 685—7 (1924).
H. **Schnegg** a. K. **Trautwein**: *Allg. Brauer- u. Hopfenztg., 64,* 603—5, 707—8.
H. **Lüers** a. F. **Weinfurtner**: *Wchschr. f. Brauerei, 43,* 25—29, 35—39, 45—49.
R. **Haller**: *Melliands Textilber., 5,* 389—90.
R. **Feibelmann**: *Z. f. ges. Textilind., 27,* 410. — *Melliands Textilber., 7,* 47—8.
J. **Frère**: *Rev. des produits chim., 27,* 721—4 (1924).
Chem. Fabrik **von Heyden**: A. P. 1554461, *Z.-Bl.,* 1926, I, 1903. — D. R. P. 402983, *Z.-Bl.,* 1925, I, 440—1.
R. **Feibelmann**: *Chem. Ztg., 49,* 1020—1 (1925).
Chem. Fabrik **Pyrgos** Ges.: Brit. pat. 229623, *Z.-Bl.,* 1925, II, 98.
E. **Lublinski**: *Seifensieder-Ztg., 54,* 310—12 (1926).
H. **Pomeranz**: *Melliands Textilber., 7,* 862—3 (1926).
Haller: *Z. ges. Textilind., 30,* 416—18.
Soc. Alsac. de Prod. chim.: F. P. 590876, *Z.-Bl.,* 1926, I, 240.
H. **Lagache**: *Rev. gén. Teint. Impres. Blanch. Apprêt., 5,* 145—51.
R. **Feibelmann**: *Wchschr. f. Brauer., 43,* 302—6.
Winthrop Chem. Comp. Inc., New York: Amer. P. 1596471, *Z.-Bl.,* 1926, II, 1918.
R. P. **Walton**: *Amer. Dyestuff Rep. 16,* 789—90 (1927).
J. M. **Eder**: *Photogr. Ind. 26,* 347.
G. L. **Armour**: *Amer. Dyestuff Rep. 17,* 819—20 (1928).
R. **Feibelmann**: *Chem.-Ztg., 48,* 297—9 and 685—7 (1924).
3) A. **Berthelot** a. M. **Michel**: *Bull. Sc. Pharmacol., 26,* 401—7 (1919).
N. O. **Engfeldt**: *Z. physiol. Chem., Stockholm, 126,* 1—28.

E. Roberts: *J. Chem. Soc. London, 123,* 2707—12 (1923).
B. Bleyer a. W. Braun: *Biochem. Z., 180,* 105—16.
Th. Paul, R. Dietzel a. C. Wagner: *Arch. d. Pharm., 264,* 481—521 (1926).
W. Herzog: *Oest. Chem.-Ztg., 29,* 26—7 (1926).
R. Dietzel a. K. Täufel: *Apoth.-Ztg., 44,* 989—93, 1007—9 (1929).
K. Hebbeler: *Chem. Ztg., 50,* 578 (1926).
C. A. Rojahn a. F. Struffmann: *Apoth.-Ztg., 41,* 858—59 (1926).
J. Tillmans a. G. Hollatz: *Z. Unters. Lebensm., 57,* 489—515 (1926).
J. Koetschet, P. Koetschet a. P. Viaud: *Helv. Chim. Acta, 13,* 587—619 (1930).
J. Gorton: *Svensk farmaceutisk tidskrift, 33,* 281—286 (1929).
4) H. Davis: *Pharm. Journ., 127,* 82 (1931).
F. G. Soper: *Journ. Chem. Soc. London, 125,* 1899 (1924).
5) G. Schiemann a. P. Novák: Ueber die Oxydationswirkung von Chloramin-*T*. *Z. angew. Chem., 40,* 1032—3 (1927).
6) A. Mc. Millan a. W. Easton: Electrometric titrations: Chloramine-*T* as titrating reagent. *J. Soc. Chem. Ind., 46,* 427 T (1927).
7) I. M. Kolthoff a. N. H. Furman: Potentiometric titrations II. ed. (1931).
8) A. Noll: *Chem.-Ztg., 48,* 845—6 (1924).
P. Kreais a. W. Meves: *Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg., 65,* 902.
E. Rupp, G. Siebler a. W. Brachmann: *Pharm. Ztrh., 66,* 33—36 (1925).
P. N. van Eck: *Pharm. Weekblad, 63,* 1117—21 (1926).
B. M. Margosches a. M. Frischer: *Chem.-Ztg., 51,* 519.
E. Rupp: *Z. anal. Chem., 73,* 51—3 (1928).
C. L. Hinton a. T. Macara: *Analyst, 52,* 668—688 (1927).
E. Rupp a. F. Lewy: *Z. anal. Chem., 77,* 1—3 (1929).
E. Jungmichl a. J. Hackl: *Melliands Textilber.. 7,* 850—1.
9) A. Noll: *Chem.-Ztg., 48,* 845—6 (1924).
10) S. Györy: *Z. anal. Chem., 32,* 415 (1893).
11) O. Tomíček: Argentometric studies, *Collection, I,* 443—448 (1929).
12) E. Zintl a. H. Wattenberg: *Ber., 56,* 472 (1923).
13) I. M. Kolthoff: Die Massanalyse (I. edition), II. 299.
14) I. M. Kolthoff and N. H. Furman: II. ed. 1931. p. 263.
15) Ibid, p. 317.

ÉTUDE SUR LE DOSAGE PONDÉRAL DU SÉLÉNIUM DANS LES COMPOSÉS SÉLÉNIEUX AU MOYEN DE L'HYDRAZINE ET DE SES SELS

par V. HOVORKA.

Lors du dosage pondéral du sélénium dans les composés sélénieux il s'agit d'une manière générale d'une réduction par un agent réducteur approprié, après quoi le sélénium cristallin séparé est pesé. Parmi les nombreux réducteurs préconisés à cet effet*) la pratique analytique a adopté principalement les deux suivants: l'acide sulfureux et l'hydrazine sous forme de ses composés, notamment le sulfate et l'hydrate.

La réduction de l'acide sélénieux par l'acide sulfureux, signalée déjà par Berzélius, est mise à profit dans la méthode de Fresenius.[1]) Le dit réducteur est le plus employé dans la gravimétrie du sélénium, bien que la réduction qu'il effectue ne soit pas toujours complète et dépende de la concentration des corps réagissants, du degré d'acidulation par l'acide chlorhydrique et exige l'absence de l'acide azotique [W. D. Treadwell[2])].

Plus facilement et dans certains cas (en présence d'acide azotique par exemple) plus complètement le sélénium se laisse séparer par l'hydrate ou le sulfate d'hydrazine, ce qui gagne en importance par le fait que ces agents réduisent même les composés du sélénium hexavalent, qui ne subissent pas la réduction par l'acide sulfureux.

Le sulfate d'hydrazine a été recommandé pour la réduction de l'acide sélénieux en milieu acide pour la première fois par P. Jannasch et M. Müller.[3]) Ils effectuent cette réduction (des quantités répondant à 0·4 *gr* environ de *Se*) par un excès de sulfate d'hydrazine (20 *gr*) en milieu acidulé faiblement par *HCl*. J. Meyer[4]) opère dans les mêmes conditions mais indique 1—2 *gr* de sulfate d'hydrazine comme consommation nécessaire pour réduire 0·06—0·54 *gr* de *Se*. A. Gutbier, G. Metzner et J. Lohmann[5]) recommandent d'aciduler par 3—5 *cc* d'HCl concentré (dans un volume de 10 à 30 *cc*) et emploient à la réduction la quantité décuple d'agent réducteur. W. D. Treadwell (l. c.) opère en solution faiblement acidulée par HCl et ne se sert que d'un faible excès de réducteur. V. Lenher et C. H. Kao,[6]) dans la séparation du sélénium d'avec le tellure, réduisent l'acide sélénieux par le sulfate d'hydrazine en milieu acidulé par l'acide tartrique. K. Wagenmann et H. Triebel,[7]) en étudiant la séparation du sélénium d'avec le cuivre, se servent, pour réduire l'acide sélénieux, de 20 *gr* de réducteur en milieu faiblement acidulé par HCl. Enfin, E. Benesch et E. Erdheim[8]) préconisent, pour réduire de 0·1 à 0·15 *gr* de *Se*, l'addition de 5 *cc* d'acide chlorhydrique concentré, dans un volume de 400 *cc*, et de 30 *gr* de sulfate d'hydrazine.

---

*) Par exemple l'acide iodhydrique (Peirce 1896), le chlorhydrate d'hydroxylamine (Jannasch et Müller 1898) qui trouve son emploi dans la séparation du sélénium d'avec le tellure. L'acide hypophosphoreux (Gutbier et Rohn 1902), l'acide phosphoreux (Gutbier 1904).

Le chlorhydrate d'hydrazine a été utilisé pour la réduction de l'acide sélénieux en milieu acide (HCl) par P. Jannasch et ses collaborateurs (l. c.), puis par A. Gutbier et son école (l. c.), plus récemment par E. Benesch et E. Erdheim (l. c.). Toutefois, cet agent réducteur a trouvé dans la pratique analytique un accueil moins favorable que le sulfate d'hydrazine, parce que la réduction est plus lente qu'avec le sulfate.

L'hydrate d'hydrazine a été employé pour la réduction de l'acide sélénieux en milieu alcalin pour la première fois par A. Gutbier et ses élèves (l. c.), et cela à la proportion de 30 *cc* d'une solution à 20% pour 0·3 à 0·5 *gr* de SeO_2. Pour la réduction en milieu acide, dû à l'acide réduit, cet agent réducteur est recommandé par J. Meyer[9]) qui se sert de l'hydrate d'hydrazine encore en milieu faiblement acidulé par HCl.[10]) Outre les auteurs signalés c'est encore W. D. Treadwell qui préconise l'emploi de l'hydrate d'hydrazine (l. c.).

En ce qui concerne leur exécution, tous ces procédés, à l'exception de celui de J. Meyer, sont identiques en principe: La solution d'acide sélénieux (ou de sélénite alcalin) est acidulée par HCl et additionnée de l'agent réducteur. Le mélange est chauffé et maintenu en ébullition jusqu'à ce que la totalité du sélénium se soit séparée à l'état de la forme cristallisée gris noir. J. Meyer procède comme suit:

A la solution acidulée il ajoute, dans un appareil spécial, par petites doses, une solution à 10% d'hydrate d'hydrazine jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne sépare plus de précipité rouge de sélénium amorphe. Dans le cas où la liqueur initiale renferme à côté de l'acide sélénieux l'acide azotique, il faut que la solution soit préalablement neutralisée à l'ammoniaque (J. Meyer). Après cela, on procède de la manière habituelle avec cette différence que la dose de sel d'hydrazine doit être augmentée parce qu'il y a oxydation de N_2H_4 par l'acide azotique. Le sélénium gris noir séparé est recueilli dans un creuset Gooch, lavé à l'eau chaude, à l'alcool, éventuellement encore à l'éther, puis séché et pesé.

Lors de la réduction de l'acide sélénieux par l'hydrate d'hydrazine en milieu alcalin suivant A. Gutbier et ses collaborateurs, le mélange réactionnel est chauffé, en capsule de porcelaine, d'abord au bain-marie, puis au carton d'amiante.

De tout ce qu'on vient de dire il ressort que la réduction de l'acide sélénieux se laisse effectuer en milieu soit acide soit alcalin.*)

La réduction de l'acide sélénieux par l'hydrate d'hydrazine en milieu alcalin, au moins dans la forme signalée par A. Gutbier et ses collaborateurs, n'a pas d'intérêt pour la chimie analytique, parce qu'elle est incomplète. Le défaut du procédé consiste dans le fait que le sélénium formé par la réduction se dissout sous l'influence des ions oxhydryles [J. Meyer,[11]) V. Calcagni,[12]) B. Ormont,[18])] et qu'une partie en reste toujours en solution, notamment à l'état de séléniure. La cause de ces pertes a déjà été prévue par J. Meyer (l. c.) qui l'établit plus tard en employant dans ses essais un grand excès d'hydrate d'hydrazine. Il mit au point l'emploi de ce réducteur (en dose il est vrai bien inférieure à celle d'A. Gutbier), en milieu alcalin, de manière à aciduler le mélange réactionnel, à la fin de la réduction, faiblement par l'acide chlorhydrique.

Toutefois, pas même en milieu acide, ainsi qu'on peut s'en assurer, la réduction de l'acide sélénieux par les composés d'hydrazine ne s'effectue sans réactions secondaires. Si, en effet, on fait bouillir un mélange acidulé de solutions d'H_2SeO_3 et de sel hydrazinique ou d'hydrate d'hydrazine, on peut toujours constater un dégagement d'hydrogène sélénié.**) (Si l'on opère sur des solutions concentrés, on sent l'odeur de l'hydrogène sélénié déjà à froid.) La réaction se laisse expliquer par une réduction du sélénium sous l'action de l'hydrazine suivant le schéma:

$$N_2H_4 . H_2SO_4 + 2\,Se \doteq N_2 + 2\,H_2Se + H_2SO_4 .$$

---

*) En milieu neutre elle s'effectue d'ailleurs aussi. Elle a été étudiée et utilisée par W. Strecker et L. Schartow (14) dans le dosage volumétrique de l'acide sélénieux.

**) On rencontre la formation de H_2Se encore lors de la réduction de l'acide sélénieux par des réducteurs autres que les sels hydraziniques, comme par exemple par le chlorure stanneux, l'hydrogène naissant, le zinc et le magnésium en milieu acide, le chlorhydrate de semicarbazide où de semioxamazide, l'acide hypophosphoreux (déjà à froid), l'hydrosulfite, la rongalite.

Dans cette réaction le sélénium se comporte de manière analogue à l'iode:

$$N_2H_4 . H_2SO_4 + 2 I_2 = N_2 + 4 HI + H_2SO_4 .$$

La formation de l'hydrogène sélénié se laisse constater, outre par l'odorat, des deux manières suivantes:

a) qualitativement: Les vapeurs dégagées par l'ébullition du mélange réactionnel sont dirigées sur un papier humecté d'une solution diluée de perchlorate ou d'acétate de plomb; il y a noircissement (ou brunissement) par $PbSe$.

b) quantitativement: Le mélange de H_2SeO_3, $N_2H_4 . H_2O$ et HCl (ou H_3PO_4 ou encore $HClO_4$) est additionné d'une faible dose de sel de plomb, puis maintenu en ébullition jusqu'à ce que la solution au-dessus du précipité devienne claire. Si, après lavage et dessiccation, on pèse le sélénium formé par la réduction, on constate que le rendement en est supérieur*) au rendement théorique ou à celui qui correspond à l'essai parallèle fait sans sel de plomb. Le précipité renferme donc du plomb. La présence de plomb dans le précipité (provenant de plusieurs essais) se laisse constater de la façon habituelle (SO_4'' ou S'') après dissolution dans HNO_3, élimination de H_2SeO_3 par calcination modérée et redissolution du résidu dans HNO_3.

On voit par là que le dosage du sélénium par réduction hydrazinique est accompagné de réactions nuisibles et de pertes.

Les chiffres trop bas dans ces réductions ont déjà été signalés par J. Meyer (l. c.), mais cet auteur supposa que les pertes de sélénium avaient une cause mécanique due à l'entraînement du sélénium par l'azote qui se dégage du liquide.**) L'auteur étudia, en effet, encore si lors de la réduction de H_2SeO_3 par $N_2H_4 . H_2O$ en milieu non acidulé il y a dégagement d'hydrogène sélénié. Pour cela, il conduisait les vapeurs dégagées par le mélange réactionnel dans une solution d'acétate de plomb. Toutefois, il n'a pu déceler de H_2Se de cette manière.

L'appareil construit par P. Jannasch en vue de capter le sélénium entraîné n'a pas trouvé d'accueil favorable dans la pratique. Dans son dispositif les vapeurs se heurtent contre une surface sphéroïdale à laquelle une partie du sélénium entraîné est captée, puis entrent dans un laveur retenant le reste. Il se peut toutefois qu'une partie du sélénium ainsi retenu soit due à une réaction secondaire, c'est-à-dire au dédoublement de l'hydrogène sélénié par la chaleur. D'autres auteurs [A. Gutbier et E. Engeroff,[15]) comme aussi W. D. Treadwell (l. c.)] évitent l'emploi du dit appareil en mélangeant les corps réagissants (H_2SeO_3, HCl et $N_2H_4 . H_2O$ ou $N_2H_4 . H_2SO_4$) à froid et ne chauffent le mélange à l'ébullition qu'après. En effet, si l'on procède ainsi, le dégagement d'azote n'est pas si tumultueux que celui qu'on observe dans le procédé de Meyer où l'hydrate d'hydrazine est ajouté par petites portions à la solution acidulée de H_2SeO_3, ce qui provoque une réduction violente.

---

*) Pour $HClO_4$ ce surplus est le plus faible.

**) La supposition que le sélénium pourrait se volatiliser a été émise par P. Jannasch et W. Heimann. Pour éviter les pertes de sélénium, ces auteurs se servaient d'un réfrigérant et dirigeaient les vapeurs dans une solution ammoniacale d'eau oxygénée. Leurs essais ont montré que le sélénium ne se volatilise pas.

La formation de l'hydrogène sélénié dans la réduction de l'acide sélénieux par les composés hydraziniques, les pertes mécaniques de sélénium lors de son dosage et, enfin, la divergence des opinions sur l'acidulation des mélanges réactionnels et la proportion d'agent réducteur à employer, voilà autant de raisons pour reprendre l'étude de la réduction à l'hydrazine en vue d'élaborer un procédé plus exact.

Le but du présent travail était d'éviter ou au moins diminuer, d'une part, la formation de l'hydrogène sélénié, d'autre part, les pertes mécaniques. Ayant étudié de plus près la réaction entre l'acide sélénieux et les sels d'hydrazine, j'ai pu constater qu'en milieu acide la réduction de H_2SeO_3 pousse toujours jusqu'à H_2Se sans qu'on puisse l'éviter. La proportion d'hydrogène sélénié ne se laisse que rabaisser, et cela si l'on n'opère qu'avec un faible excès d'agent réducteur et en solution faiblement acide, diluée, le mieux en employant un acide organique non volatil. Parmi les acides étudiés dans cette direction c'est le citrique qui convient le mieux. En effet, avec lui les valeurs obtenues pour le sélénium sont les plus proches de celles trouvées par la réduction au moyen de l'acide sulfureux. L'emploi de l'acide citrique présente en outre l'avantage de rabaisser l'action nocive des grands excès de $N_2H_4 . H_2O$ qui, eux encore, favorisent la formation de l'hydrogène sélénié.

J'ai observé, de plus, que la proportion de H_2Se dégagé atteint son maximum lorsqu'on est en présence de sélénium rouge (amorphe), que la température du mélange s'approche du point d'ébullition et qu'il y ait fort dégagement d'azote. En présence de la forme gris noir de sélénium il se dégage beaucoup moins de H_2Se; encore suis-je enclin à supposer que cet H_2Se est dû aux restes de sélénium rouge souillant la forme gris noir. Je n'ai d'ailleurs pu constater la formation de l'hydrogène sélénié que dans la réduction de l'acide sélénieux, c'est-à-dire dans les cas où le sel d'hydrazine rencontre, en milieu acide, du sélénium fraîchement réduit ou naissant. Le sélénium gris noir, de même que le produit séché (à 105^0), ne donne pas de H_2Se par traitement aux sels d'hydrazine en liqueur acide.

Parmi les sels et autres composés d'hydrazine recommandés dans la littérature à la réduction de l'acide sélénieux en liqueur acide, c'est l'hydrate qui donne les meilleurs résultats. Le chlorhydrate, lui, ne réduit que lentement, alors que le sulfate, toutes choses égales d'ailleurs, favorise la formation de l'hydrogène sélénié.

Jusqu'à un certain degré, cette dernière dépend aussi de la proportion de l'agent réducteur mis en œuvre. C'est donc à juste titre que J. Meyer et W. D. Treadwell recommandent de n'opérer la réduction qu'avec un faible excès d'hydrate d'hydrazine. Pour que j'élimine, au moins partiellement, l'action nuisible de cet excès, encore qu'il soit faible, je réduis l'acide sélénieux par $N_2H_4 . H_2O$ en les faisant bouillir, pendant un temps court, en milieu faiblement alcalin ou même presque neutre (obtenu par addition de $N_2H_4 . H_2O$ à la solution d'acide sélénieux ou d'un sélénite alcalin). Dans le dit milieu, en effet, la majeure partie du sélénium se sépare à l'état brun, colloïdal, avec consommation de presque tout l'agent réducteur. Lorsque le mélange chaud est acidulé par l'acide citrique, il s'accomplit une transformation rapide du sélénium colloïdal en la forme rouge qui, à son tour, passe à l'état de la forme gris noir. Le reste de l'agent réducteur ne saurait plus provoquer la formation de H_2Se en proportion telle que c'est le cas lorsque la totalité de l'agent réducteur est introduite dans la solution froide et acidulée d'acide sélénieux avec chauffage ultérieur à l'ébullition. Dans le procédé signalé antérieurement, lorsque certaines conditions se trouvent remplies, les résultats obtenus pour le sélénium sont en effet un peu plus hauts que ceux obtenus par la réduction habituelle en liqueur acide. D'une façon générale, on peut dire qu'il vaut mieux d'opérer avec des solutions étendues, parce que pour les concentrées (et fortement acidulées), encore que la précipitation du sélénium soit plus rapide, la formation d'hydrogène sélénié se fait constamment sentir plus nettement que pour les solutions diluées et faiblement acides.

J'ai, de plus, essayé de rabaisser la formation de l'hydrogène sélénié en employant pour la réduction un dérivé hydrazinique libérant le réducteur proprement dit, c'est-à-dire l'hydrazine, seulement pendant le chauffage successif du mélange réactionnel. Ce dérivé était constitué par le chlorhydrate de semicarbazide. Avec ce corps les chiffres obtenus pour le sélénium sont plus élevés qu'avec l'hydrate d'hydrazine et HCl, par contre inférieurs à ceux qu'on trouve en se servant de $N_2H_4 . H_2O$ et l'acide citrique.

Les pertes mécaniques lors du dosage par réduction à l'hydrazine sont de deux sortes: d'une part, elles sont dues à l'entraînement du sélénium par l'azote qui se dégage, d'autre part, à la formation d'un dépôt de sélénium rouge (amorphe) aux parois du vase et qu'on ne peut enlever que difficilement.

Les pertes mécaniques de la première sorte se laissent éviter si on laisse la partie principale de la réduction (qui se manifeste par un dégagement d'azote) s'effectuer non pas à l'ébullition mais seulement à température un peu élevée. Les dits dépôts de sélénium rouge prennent naissance si le mélange est chauffé fortement dès le début (surchauffe des parois) sans agitation suffisante. Lors de l'emploi des acides minéraux ces dépôts apparaissent plus fréquemment qu'avec les acides organiques, ce qu'on pourrait expliquer par une réduction plus rapide dans le premier cas.

Partie expérimentale.

Mes essais étaient effectués avec des solutions d'acide sélénieux préparées, d'une part, à partir de l'anhydride sélénieux pur resublimé (Merck), d'autre part, au moyen de sélénium refondu (Kahlbaum) par dissolution dans l'acide azotique. Pour 1 litre je prenais de 7 à 8 *gr* environ d'anhydride. Outre cela, je dosais le pourcentage de sélénium dans deux échantillons de sélénite de sodium (Merck).

Pour acidifier les solutions, je me servais d'acides environ $N/1$; la concentration de l'acide azotique était également environ $N/1$.

L'hydrate d'hydrazine (Merck, Kahlbaum) était employé en solution de $10^0/_0$, ainsi que cela avait déjà été recommandé par J. Meyer.

Le sélénium séparé était filtré en creusets de porcelaine à disque poreux qui rendent d'excellents services. Il permettent une filtration rapide et parfaite si l'on évite de filtrer des liquides renfermant du sélénium rouge, amorphe. Ce dernier passe en effet en faible proportion et bouche le fond du creuset. Pour éliminer le sélénium des creusets ayant déjà servi on les lave à l'acide azotique dilué chaud.

En vue de vérifier les résultats obtenus par mon nouveau procédé, je dosais le sélénium encore par réduction à l'acide sulfureux, au sulfate d'hydrazine (Jannasch-Treadwell) et à l'hydrate d'hydrazine (Meyer-Treadwell).

Influence des divers acides sur la réduction de H_2SeO_3 par l'hydrate d'hydrazine et sur la sédimentation du sélénium formé.

Dans la réduction à l'hydrazine des solutions d'acide sélénieux on peut distinguer, en principe, deux processus simultanés:

a) la réduction de SeO_3'' en Se, accompagnée de la réaction nuisible (formation de H_2Se) et des pertes mécaniques mentionnées plus haut,

b) la transformation du sélénium colloïdal en la forme rouge d'abord puis cristalline gris noir.

La sédimentation (coagulation) du sélénium colloïdal dépend de la température du mélange réactionnel, de la proportion de l'agent réducteur employé, de l'acidité (plus généralement de la proportion d'ions présents) et, enfin, de la nature de l'acide employé pour l'acidification.

Lors des expériences effectuées à la température du laboratoire, le volume était de 200 *cc*, l'acidification était opérée par 25 *cc* d'acide $N/1$, la quantité d'acide sélénieux correspondait à environ 0·12 *gr* de Se, la dose d'hydrate d'hydrazine était de 1 *cc* de solution à 10%. Dans ces conditions je comparais l'effet produit sur la réduction de H_2SeO_3 et la sédimentation du sélénium colloïdal par les acides suivants: chlorhydrique, perchlorique, sulfurique, phosphorique, phosphoreux, formique, acétique, tartrique, citrique. J'ai pu constater que les acides minéraux déterminent une réduction de l'acide sélénieux et une sédimentation plus rapides que les acides organiques. En présence d'acides minéraux on voit apparaître, au cours d'une quinzaine de jours, du sélénium amorphe couleur rouge carmin (chez HCl, $HClO_4$ et H_2SO_4 la nuance est plus foncée que pour H_3PO_4 et H_3PO_3), en présence d'acides organiques sa couleur est rouge cinabre.*)

Aux températures élevées la séparation du sélénium colloïdal et sa sédimentation s'effectuent évidemment bien plus rapidement qu'à la température ordinaire.

En ce qui concerne la réduction de l'acide sélénieux en sélénium et la formation de l'hydrogène sélénié, voici ce que j'ai observé:

Le premier stade de la réduction par les sels hydraziniques en milieu acide se manifeste par la formation d'un trouble blanc jaunâtre qui se transforme en un précipité successivement jaune, orangé jusqu'à rouge cinabre ou rouge carmin. Lorsqu'on chauffe le mélange, des changements ultérieurs ont lieu: le précipité amorphe rouge carmin devient violet foncé et finit par donner un produit cristallin gris noir.

---

*) Au bout de 2 à 3 semaines cette forme rouge cinabre passe, elle aussi, lentement à l'état rouge carmin.

Lors de ces transformations (ayant lieu vers 90⁰) il y a, ici encore, dégagement d'une quantité considérable d'azote et échappement d'hydrogène sélénié. La formation de ce dernier atteint son maximum (à en juger par la coloration produite sur des papiers à $Pb(ClO_4)_2$*) et les dosages signalés plus bas) en présence d'acide chlorhydrique et d'autres acides minéraux. Elle est moins accusée en présence d'acides organiques, le moins marquée avec les acides citrique et acétique.**)

Si l'on prend en considération les constantes de dissociation des acides mis en œuvre (excepté H_3PO_3, HCO_2H et CH_3CO_2H), on peut dire que la quantité de H_2Se formé et la vitesse de sédimentation sont sensiblement proportionnels à la force de ces acides.

Pour la pratique analytique, les seuls parmi les acides organiques qui présentent de l'intérêt sont les acides non volatils, c'est-à-dire les acides citrique et tartrique, car avec les acides volatils (formique, acétique) la séparation du sélénium ne se fait que lentement vu que le système s'appauvrit successivement en acide nécessaire à une réaction rapide et complète.

L'influence exercée par les acides (25 *cc* de solution $N/1$) et par les quantités variables d'hydrate d'hydrazine ressort des données rassemblées dans le tableau I (moyennes de 3 à 5 dosages). Le volume initial du mélange était de 200 *cc*, la durée de l'ébullition environ 1 h. à 1 h. et $^1/_4$. (Pour les acides acétique et formique une demi-heure de plus.)

Tableau I.

Solution de H_2SeO_3	Méthode de réduction	Sélénium trouvé en *gr*	
25 *cc*	Réduction par l'acide sulfureux	0·1080	
25 *cc*	Méthode J. Meyer—W. D. Treadwell	0·1078-9	$(N_2H_4 . H_2O + HCl)$
25 *cc*	Méthode P. Jannasch—W. D. Treadwell	0·1077	$(N_2H_4 . H_2SO_4 + HCl)$

---

*) J'essayais encore, comme J. Meyer, de capter l'hydrogène sélénié dans une solution étendue de sel de plomb en effectuant la réduction dans un courant d'azote ou d'acide carbonique et en introduisant les gaz dans un appareil Lunge à 10 boules chargé d'une solution de perchlorate de plomb. Toutefois, je n'ai pu constater de H_2Se, ce que j'attribue au fait qu'il s'agit de quantités très faibles, qui ont éventuellement pu se décomposer.

**) Si l'on opère l'acidulation au moyen des acides organiques, on distingue outre l'hydrogène sélénié une autre odeur encore qui dans le cas de l'acide acétique (surtout concentré) rappelle l'acide thioacétique. Dans les mélanges faits avec l'acide tartrique, ou plus rarement avec l'acide citrique, on constate une odeur de sulfure de carbone.

Influence exercée par 25 *cc* de divers acides $N/1$ environ.

Solution de H_2SeO_3	Acide	Solution à 10% environ de $N_2H_4 . H_2O$ 2 *cc*	1 *cc*
25 *cc*	HCl	0·1077	0·1078
25 *cc*	H_2SO_4	0·1076-7	0·1077
25 *cc*	$HClO_4$	0·1077	0·1078
25 *cc*	H_3PO_4	0·1077	0·1078
25 *cc*	H_3PO_3	0·1077	0·1078
25 *cc*		0·1078	0·1079
25 *cc*		0·1079	0·1080-1
25 *cc*	HCO_2H	0·1077-8	0·1078-9
25 *cc*	CH_3CO_2H	0·1077	0·1079
25 *cc*	$(CO_2H)_2$	0·1195	—

Les valeurs maximum s'obtiennent donc en opérant l'acidification par des acides organiques. L'acide citrique est celui qui convient le mieux, les valeurs trouvées concordent en effet avec celles qu'on obtient en réduisant l'acide sélénieux par l'acide sulfureux. C'est surtout si la dose d'agent réducteur ($N_2H_4 . H_2O$) est portée de 1 *cc* à 2 *cc* que les valeurs pour le sélénium se rabaissent, ce qui est sans doute dû à une formation plus intense d'hydrogène sélénié.

Parmi les méthodes courantes de dosage du sélénium celle à l'acide sulfureux donne les résultats les plus élevés. Ceux obtenus par le procédé Meyer et Treadwell sont un peu plus faibles, et les chiffres les plus bas s'obtiennent par la réduction au sulfate d'hydrazine (Jannasch-Treadwell).

L'acide oxalique ne se prête pas à l'acidification, il donne des chiffres trop élevés. Je n'ai toutefois pas étudié de plus près la cause de ces écarts.

Le choix des divers acides influe aussi sur l'aspect du sélénium formé par la réduction. Avec les acides minéraux il se forme un dépôt gris foncé, surnageant le liquide, puis un précipité tombant au fond du vase. Avec les acides tartrique, oxalique et formique le dépôt est gris argenté, et le liquide renferme un précipité. Avec l'acide citrique le dépôt est peu considérable, par contre une partie notable de sélénium est finement divisée dans le liquide qui apparaît bleu en lumière transmise. Le sélénium formé par la réduction en présence d'acide citrique est le plus fin de tous. Ajoutons qu'on ne peut observer ces diverses formes de sélénium que dans le cas où le composé soumis à la réduction était l'acide sélénieux.

En présence de sels (sodiques, ammoniques) le précipité formé possède un grain plus gros, le dépôt est noir, et la proportion de sélénium divisé dans le liquide est relativement faible.

Emploi de l'acide citrique dans la réduction de l'acide sélénieux par l'hydrate d'hydrazine.

En me basant sur les essais préliminaires signalés plus haut j'ai élaboré une méthode de dosage du sélénium par réduction de SeO_3'' au moyen de $N_2H_4 . H_2O$ et d'acide citrique en milieu soit faiblement alcalin (ou même neutre), soit acide.

Lors de la réduction en milieu acide voici comment on procède: A la solution de H_2SeO_3 ou de sélénite alcalin (200 *cc* environ), placée dans un ballon d'Erlenmeyer et renfermant environ 0·15—0·3 *gr* de SeO_2 ou 0·15—0·7 *gr* de sélénite (0·06—0·3 *gr* de *Se*), on ajoute une solution à 10% d'hydrate d'hydrazine (0·5—1 *cc* de réducteur pour 0·1 *gr* environ de SeO_2 ou de sel). Si la solution est alcaline, on la rend faiblement acide par une solution sensiblement normale d'acide citrique (d'après un essai témoin à l'orangé méthyle). Le mélange est ensuite acidulé par 25—35 *cc* de dit acide, le ballon est recouvert d'un petit entonnoir, et le mélange est chauffé à l'ébullition en agitant de temps à autre. Si la quantité d'acide sélénieux est assez considérable (plus de 0·2 *gr* de *Se*) et que le mélange se soit mis à bouillir, on fait bien d'écarter le brûleur pour 3 minutes environ et agiter le liquide de temps en temps (à l'ébullition le dégagement d'azote est en effet trop tumultueux). Après cela, le mélange est chauffé, en complétant le volume par des additions d'eau, jusqu'à ce que le liquide surnageant devienne limpide sans trouble violet, ce qui exige de 1 à 1 heure et quart.*)

Cette ébullition assez prolongée est nécessaire non seulement pour que la réduction de l'acide sélénieux soit complète mais encore pour que la totalité du sélénium rouge passe à l'état de la forme gris noir. La réduction terminée, on rince l'entonnoir, ou rassemble le sélénium dans un filtre de porcelaine à disque poreux, on lave à l'eau chaude d'abord, puis à l'alcool, on sèche pendant 2 ou 3 heures à 105°, et l'on pèse.

Lors de la réduction en milieu faiblement alcalin ou même presque neutre la solution de H_2SeO_3 ou de sélénite (0·15—0·2 *gr* de *Se* au maximum) est additionnée d'une solution à 10% d'hydrate d'hydrazine (0·5—1 *cc* environ pour 0·05 *gr* de sélénium), le mélange est chauffé et maintenu à une douce ébullition pendant 5 minutes environ. On écarte le brûleur, on ajoute de 25 à 50 *cc* de solution citrique et abandonne pendant 3—5 minutes en agitant de temps à autre. Pendant ce temps s'accomplissent la transformation du sélénium brun colloïdal en la forme rouge, plus tard gris noir, et la réduction totale du SeO_3''. On chauffe ensuite et l'on procède comme pour la réduction en milieu acide.

---

*) On fait bien de prolonger plutôt la durée d'ébullition, parce que les derniers restes de sélénium ne se séparent que lentement.

La réduction en milieu acide est celle qu'on peut employer d'une manière générale. Par contre, la réduction en milieu faiblement alcalin ou presque neutre n'est utilisable que dans le cas où l'on opère en solution étendue, en l'absence de sels d'ammonium, où la quantité de sélénium ne dépasse pas 0·2 *gr*, et le mélange est suffisamment acidulé vers la fin.

La formation des dépôts de sélénium rouge aux parois du vase se laisse éviter par agitation fréquente du liquide. Si un tel dépôt s'est formé, il faut le détacher par ébullition prolongée ou plusieurs fois interrompue.

Voici dans les tableaux II et III les résultats obtenus lors des dosages du sélénium dans le sélénite de sodium, effectués dans des conditions variables.

Tableau II.

Méthode J. Meyer — W. D. Treadwell.

La réduction a été opérée pour 0·1 *gr* environ de sel par 1·5 *cc* de $N_2H_4.H_2O$ 10%.

No	sélénite mis en oeuvre en *gr*	solution à 10% de $N_2H_4.H_2O$	HCl $N/1$ ajouté	sélénium trouvé en *gr*	% de sélénium	moyenne
1	0·6725	9·5 *cc*	30 *cc*	0·2863	42·57%	
2	0·2916	4·5 *cc*	30 *cc*	0·1240	42·52%	
3	0·2565	4 *cc*	30 *cc*	0·1092	42·57%	
						42·55%
	pour 0·1 *gr* environ de sel 0·5 *cc* de $N_2H_4.H_2O$ à 10%					
4	0·1768	1 *cc*	10 *cc*	0·0755	42·70%	
5	0·2508	1·2 *cc*	10 *cc*	0·1072	42·74%	
6	0·2948	1·5 *cc*	10 *cc*	0·1261	42·77%	
						42·75%

Réduction par le chlorhydrate de semicarbazide.

No	sélénite en *gr*	chlorhydrate de semicarbazide à 10%	HCl $N/1$	sélénium trouvé en *gr*	% de sélénium	moyenne
7	0·2552	3·5 *cc*	10 *cc*	0·1093	42·83%	
8	0·3571	4·5 *cc*	10 *cc*	0·1528	42·79%	
9	0·4252	5 *cc*	10 *cc*	0·1816	42·71%	
						42·77%

Réduction par l'acide sulfureux.

1	0·2616	—	20 *cc*	0·1128	43·12%	
2	0·1600	—	20 *cc*	0·0687	42·94%	
3	0·2679	—	20 *cc*	0·1151	42·97%	
						43·01%

(sans l'essai 1 → 42·95%)

Tableau III.

Acide citrique.

No	sélénite en *gr*	solution à 10% de $N_2H_4 . H_2O$	acide $N/1$ ajouté	sélénium trouvé en *gr*	% de sélénium	moyenne

Réduction en liqueur acide.

La réduction a été opérée pour 0·1 *gr* de sel par 0·5 *cc* de $N_2H_4 . H_2O$ à 10%

1	0·2533	1·5 *cc*	25 *cc*	0·1087	42·91%	
2	0·4180	2 *cc*	25 *cc*	0·1790	42·81%	
3	0·2513	1·5 *cc*	25 *cc*	0·1080	42·98%	
						42·90%

pour 0·1 *gr* de sel par 2 *cc* de $N_2H_4 . H_2O$ à 10%

4	0·2306	4·5 *cc*	25 *cc*	0·0985	42·83%	
5	0·3060	6 *cc*	25 *cc*	0·1311	42·84%	
6	0·1431	3 *cc*	25 *cc*	0·0614	42·82%	
						42·83%

pour 0·1 *gr* de sel par 1 *cc* de $N_2H_4 . H_2O$ à 10%

7	0·7350	8 *cc*	50 *cc*	0·3148	42·83%	
8	0·3003	3 *cc*	50 *cc*	0·1288	42·88%	
9	0·2843	3 *cc*	50 *cc*	0·1219	42·87%	
						42·86%

No	sélénite en *gr*	solution à 10% de $N_2H_4 . H_2O$	acide $N/1$ ajouté	sélénium trouvé en *gr*	% de sélénium	moyenne
Réduction en liqueur alcaline.						
pour 0·1 *gr* 1 *cc* de $N_2H_4 . H_2O$ à 10%						
10	0·1994	2 *cc*	25 *cc*	0·0855	42·88%	
11	0·1156	1 *cc*	25 *cc*	0·0496	42·90%	
12	0·1470	1·5 *cc*	25 *cc*	0·0630	42·87%	
13	0·1864	1·8 *cc*	25 *cc*	0·0801	42·97%	
						42·90%
pour 0·1 *gr* de sel 1 *cc* de $N_2H_4 . H_2O$ à 10%						
14	0·2427	2·5 *cc*	50 *cc*	0·1036	42·69%	
15	0·2675	2·5 *cc*	50 *cc*	0·1144	42·76%	
16	0·1750	2 *cc*	50 *cc*	0·0749	42·79%	
						42·75%
Acide tartrique. Réduction en liqueur acide						
pour 0·1 *gr* de sel 1 *cc* de N_2H_4 à 10%						
17	0·2063	2 *cc*	25 *cc*	0·0886	42·85%	
18	0·3728	4 *cc*	25 *cc*	0·1595	42·78%	
19	0·3919	4 *cc*	25 *cc*	0·1677	42·75%	
						42·78%

Les analyses faites sur un autre produit de sélénite de sodium figurent dans les tableaux IV et V.

Tableau IV.

Méthode J. Meyer-W. D. Treadwell.

La réduction a été opérée
pour 0·1 *gr* de sel par 0·5 *cc* de $N_2H_4 . H_2O$ à 10%

No	sélénite en *gr*	$N_2H_4 . H_2O$ à 10%	HCl $N/1$	sélénium trouvé en *gr*	% de sélénium	moyenne
1	0·6467	3 *cc*	20 *cc*	0·2962	45·80%	
2	0·3007	1·5 *cc*	20 *cc*	0·1374	45·69%	
3	0·4996	2·5 *cc*	20 *cc*	0·2286	45·76%	
						45·75%
pour 0·1 *gr* de sel par 1 *cc* de $N_2H_4 . H_2O$ à 10%						
4	0·3799	3·5 *cc*	20 *cc*	0·1736	45·69%	
5	0·4152	4 *cc*	20 *cc*	0·1895	45·64%	
6	0·2003	2 *cc*	20 *cc*	0·0917	45·78%	
						45·70%

No	sélénite en *gr*	$N_2H_4 . H_2O$ à 10%	*HCl N*/1	sélénium trouvé en *gr*	% de sélénium	Moyenne
		Réduction en liqueur alcaline				
		pour 0·1 *gr* de sel 0·5 *cc* de $N_2H_4 . H_2O$ à 10%				
7	0·3945	2 *cc*	20 *cc*	0·1803	45·70%	
8	0·5478	2·8 *cc*	20 *ec*	0·2507	45·76%	
9	0·6003	3 *cc*	20 *cc*	0·2746	45·74%	
						45·73%
		Réduction par l'acide sulfureux.				
10	0·5546	—	20 *cc*	0·2548	45·94%	
11	0·3826	—	20 *cc*	0·1759	45·97%	
12	0·4087	—	20 *cc*	0·1877	45·93%	
						45·95%

Tableau V.

Acide citrique.

Réduction en liqueur acide.

La réduction a été opérée
pour 0·1 *gr* de sel par 1 *cc* de $N_2H_4 . H_2O$ à 10%

No	sélénite en *gr*	$N_2H_4 . H_2O$ à 10%	acide *N*/1	sélénium trouvé en *gr*	% de sélénium	moyenne
1	1·0193	10 *cc*	25 *cc*	0·4670	45·82%	
2	0·3470	3·5 *cc*	25 *cc*	0·1595	45·96%	
3	0·2537	2·5 *cc*	25 *cc*	0·1166	45·95%	
						45·91%
		pour 0·1 *gr* de sel par 1 *cc* de $N_2H_4 . H_2O$ à 10%				
4	0·3322	3 *cc*	50 *cc*	0·1523	45·85%	
5	0·4901	5 *cc*	50 *cc*	0·2242	45·74%	
6	0·3149	3 *cc*	50 *ce*	0·1442	45·80%	
7	0·6823	7 *cc*	50 *cc*	0·3126	45·82%	
						45·80%
		pour 0·1 *gr* de sel par 2 *cc* de $N_2H_4 . H_2O$ à 10%				
8	0·6059	12 *cc*	50 *cc*	0·2774	45·79%	
9	0·2994	6 *cc*	50 *cc*	0·1371	45·79%	
						45·79%

No	sélénite en *gr*	$N_2H_4 . H_2O$ à 10%	acide $N/1$	sélénium trouvé en *gr*	% de sélénium	moyenne
			Réduction en liqueur alcaline			
			pour 0·1 *gr* de sel 1 *cc* de $N_2H_4 . H_2O$ à 10%			
10	0·3929	4 *cc*	50 *cc*	0·1809	46·04%	
11	0·3411	3·5 *cc*	50 *cc*	0·1566	45·91%	
12	0·2311	2 *cc*	50 *cc*	0·1062	45·95%	
						45·96%
			Acide acétique.			
			Réduction en liqueur acide.			
			pour 0·1 *gr* de sel 1 *cc* de $N_2H_4 . H_2O$ à 10%			
13	0·5783	6 *cc*	30 *cc* + 5 *cc*	0·2639	45·63%	
14	0·2993	3 *cc*	30 *cc* + 5 *cc*	0·1366	45·64%	
15	0·2012	2 *cc*	30 *cc* + 5 *cc*	0·0918	45·63%	
16	0·2841	3 *cc*	30 *cc* + 5 *cc*	0·1298	45·69%	
						45·65%

Les moyennes obtenues dans les dosages par les divers procédés montrent que c'est la réduction à l'acide sulfureux qui donne les chiffres les plus élevés. Ceux obtenus par l'hydrate d'hydrazine et l'acide citrique sont un peu plus bas. Viennent ensuite les moyennes qu'on obtient en employant $N_2H_4 . H_2O$ et l'acide tartrique, le chlorhydrate de semicarbazide et HCl et, enfin, $N_2H_4 . H_2O$ et HCl qui ne diffèrent que très peu entre elles. Les chiffres les plus bas s'obtiennent en employant l'acide acétique.*)

Avec l'acide citrique les chiffres les plus élevés s'obtiennent si, pour réduire environ 0·046 *gr* de sélénium, on emploie de 0·5 à 1 *cc* d'une solution à 10% d'agent réducteur et, pour l'acidulation, 25 *cc* d'acide sensiblement $N/1$ (tableau III, essais 1—3, 10—13; tableau V, essais 1—3, 10—12). L'augmentation de la dose de réducteur et d'acide rabaisse généralement les résultats.

Pour des doses égales de $N_2H_4 . H_2O$, l'acide citrique détermine une formation moins sensible de H_2Se que la demi-quantité d'acide chlorhydrique (voir le tableau V, essais 4—7, et le tableau IV, essais 4—6).

On voit, de plus, que l'acide citrique permet d'opérer avec des doses doubles d'agent réducteur à des acidités plus fortes que pour l'acide chlorhydrique (tableau V, essais 8, 9, et tableau IV, essais 4, 6).

---

*) Cela paraît être dû aux pertes d'acide acétique par volatilisation.

Dans la réduction en milieu alcalin avec emploi d'acide citrique les chiffres obtenus sont un peu plus élevés que pour le milieu acide. Chez l'acide chlorhydrique les résultats concordent mieux entre eux que dans la réduction en milieu acide (voir le tableau V, essais 10—12, et le tableau IV, essais 1—3, 7—9).

Les chiffres obtenus en employant l'acide citrique, plus élevés en comparaison de ceux qu'on trouve suivant les procédés Meyer et Treadwell, se laisseraient éventuellement expliquer par un entraînement d'impuretés dans le précipité du sélénium réduit. Pour m'assurer que le sélénium pesé est pur, j'ai donc fait les essais suivants: 4·8561 *gr* de sélénium pur refondu (Kahlbaum) ont été dissous dans HNO_3, la solution a été concentrée à faible volume (mais pas à sec, pour éviter les pertes de H_2SeO_3), puis ramenée à 1 litre.

Dans 25 *cc* de cette solution (renfermant 0·1214 *gr* de Se) le sélénium a été dosé, après neutralisation préalable à l'ammoniaque, par les méthodes suivantes:

	Trouvé:
hydrate d'hydrazine + HCl (Meyer et Treadwell)	0·1211, 0·1209, 0·1211 *gr* de Se,
hydrate d'hydrazine + acide citrique (voir plus bas)	0·1212, 0·1212, 0·1213 *gr* de Se.

Dans l'un et l'autre cas on a donc trouvé un poids de sélénium inférieur à celui mis en œuvre. Ces écarts témoignent des pertes d'une part mécaniques, d'autre part, dues à la formation de l'hydrogène sélénié. En même temps, il a été démontré que dans le procédé citrique il ne s'agit pas d'une souillure du sélénium réduit.

Pour la pratique analytique les dosages en présence d'acide azotique ne sont pas sans importance, car cet acide est généralement employé à l'oxydation du sélénium élémentaire en H_2SO_3 et des séléniures en sélénites.

Les conditions du dosage du sélénium par réduction à l'hydrate d'hydrazine + HCl en présence d'acide azotique ont déjà été étudiées par J. Meyer. En employant l'acide citrique je procède de la façon suivante: La solution renfermant H_2SeO_3 et HNO_3 est rendue faiblement ammoniacale et additionnée de la solution de $N_2H_4 \cdot H_2O$ (environ 1·5—3 *cc* d'une solution à 10% pour 0·05 *gr* environ de Se). Elle est d'abord faiblement acidulée par l'acide citrique, puis rendue plus fortement acide par 25—30 *cc* de même acide, et portée à l'ébullition.

La marche ultérieure est celle signalée plus haut avec cette différence qu'il faut ramener le mélange réactionnel plus souvent au volume de 200 ou 300 *cc* environ par des additions d'eau. L'acide azotique, s'il est concentré, peut empêcher la séparation complète du sélénium, d'une part, en le dissolvant partiellement, d'autre part, en empêchant la transformation intégrale de la forme rouge en forme gris noir. Après que le liquide surnageant se soit clarifié, il faut le diluer et ajouter une nouvelle faible dose de réducteur pour s'assurer que la réduction est complètement achevée.

Le tableau VI donne les résultats obtenus dans la réduction de H_2SeO_3 en présence de quantités variables d'acide azotique.

Tableau VI.

sélénite en *cc*	HNO_3 N/1 en *cc*	$N_2H_4 . H_2O$ à 10%	sélénium trouvé en *gr*				moyenne
25	—	1 *cc*	0·1039,	0·1040,	0·1040		0·1040
50	—	2 *cc*	0·2081,	0·2080,	0·2082,	0·2082	0·2081-2
25	5	2·5—3 *cc*	0·1038,	0·1039,	0·1039		0·1039
25	15	3 *cc*	0·1038,	0·1038,	0·1039		0·1038
50	5	4—4·5 *cc*	0·2080,	0·2080,	0·2081		0·2080
50	15	5—5·5 *cc*	0·2080,	0·2080,	0·2079		0·2080

Le tableau fait voir que les dosages faits en présence d'acide azotique sont en bon accord avec ceux effectués en l'absence de cet acide.

Je ne saurais terminer ma communication sans exprimer mes meilleurs remercîments à Monsieur le professeur J. Hanuš pour ses précieux conseils et l'intérêt avec lequel il a suivi mes recherches.

Institut de Chimie analytique
à l'École Polytechnique tchèque de Prague
(Tchécoslovaquie).

Résumé:

L'auteur étudie la réduction de l'acide sélénieux par l'hydrate d'hydrazine en milieu acide. Il établit surtout l'influence qu'exercent sur la dite réduction et la sédimentation du sélénium formé les acides chlorhydrique, sulfurique, perchlorique, phosphorique, phosphoreux, formique, acétique, tartrique, citrique. Il constate que la vitesse de réduction et de floculation du sélénium rouge atteint son optimum en présence d'acides minéraux. Les acides organiques — toutes choses égales d'ailleurs — déterminent une réduction de l'acide sélénieux et une sédimentation plus lentes.

La réduction de l'acide sélénieux par l'hydrazine et ses sels et autres dérivés (semicarbazide et semioxamazide) en milieu acide est constamment accompagnée de la formation d'hydrogène sélénié. La partie principale de celui-ci s'échappe au moment où le sélénium passe de l'état amorphe (rouge) à l'état gris noir (cristallisé). La proportion de H_2Se formé est la plus considérable en présence d'acides minéraux.

L'auteur recommande l'emploi de l'acide citrique pour lequel les pertes de sélénium sont le plus faibles et les résultats obtenus les plus voisins de ceux qu'on trouve en opérant la réduction par l'acide sulfureux.

Bibliographie:

1) Fresenius: *Quant. Anal.* 1866, II, 320.
2) W. D. Treadwell: *Kurz. Lehr. d. anal. Chem.* 1923, II, 235.
3) P. Jannasch et M. Müller: *Ber.* 1898, *31*, 2393.
4) J. Meyer: *Z. anorg. Chem.* 1902, *31*, 400.
5) A. Gutbier, G. Metzner et J. Lohmann: *Z. anorg. Chem.* 1904, *41*, 291.
6) V. Lenher et C. H. Kao: *J. Amer. Chem. Soc.* 1925, *47*, 2460.
7) K. Wagenmann et H. Triebel: *C. B.* 1930, II, 1834. *Ausgew. Meth.* (Ges. Deut. Met. u. Bergleute) 1931, IIième éd., 254.
8) E. Benesch et E. Erdheim: *Chem. Ztg.* 1930, *54*, 954.
9) J. Meyer: *Z. anorg. Chem.* 1913, *83*, 90.
10) J. Meyer: *Z. anal. Chem.* 1914, *53*, 146.
11) J. Meyer: *Z. anorg. Chem.* 1913, *83*, 90.
12) V. Calcagni: *C. B.* 1923, I, 1555.
13) B. Ormont: *Z. anal. Chem.* 1931, *83*, 338.
14) W. Strecker et L. Schartow: *Z. anal. Chem.* 1924, *64*, 218.
15) A. Gutbier et E. Engeroff: *Z. anal. Chem.* 1915, *54*, 193.

POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE — PART XXV. — AN INVESTIGATION OF SOLUTIONS OF GALLIUM, TITANIUM, VANADIUM, NIOBIUM AND TANTALUM

by S. ZELTZER.

This group, frequently occurring in mineral analysis, has been examined polarographically chiefly for two reasons: First to investigate — from the electrochemical standpoint — the way of reduction of such solutions at the dropping mercury kathode, and, secondly, to find out how far their analytical estimation may be improved by polarographic analysis.

The investigation of solutions was carried out with the usual polarographic arrangement, including a Hartmann-Braun moving-coil mirror-galvanometer of high sensitivity and half-period of swing 5 secs; the solutions were electrolyzed either open to the air or in an atmosphere of hydrogen after air had been driven out. In the latter case hydrogen was also passed through the solution in the burette, from which additons were made in order to let vary the concentration of the electro-reducible substance. The passage of hydrogen through the electrolyzing vessel and solution has been arranged according to previous descriptions.[1])

Gallium.

The electrodeposition of gallium at the dropping mercury kathode has been investigated by S. Takagi[2]) from solutions of hydrochloric acid, yet with a negative result. The author deduced that the deposition potential of gallium lies close to that of hydrogen and being still more negative cannot be distinguished polarographically. Our investigation, however, shows that the deposition of gallium from dilute acidic solutions can be followed polarographically, as it occurs at a more positive potential than that due to the evolution of hydrogen, Fig. 1. indicates this electro-deposition: a smaller sensitivity of the galvanometer has been used here to show the saturation current or "wave" due to the evolution of hydrogen from 0·001 n. HCl; then first 8 drops of a solution "3" containing gallium were added and the amount gradually increased. The solutions of gallium have been prepared as follows: 0·4466 *gr* of the pure double sulphate $NH_4Ga(SO_4)_2 . 12H_2O$, kindly presented by Professor G. Urbain of Paris, has been dissolved in 20 *ccs* of water, so that this solution "1" was 0·1349 n. To 3 *ccs* of sol. "1" 7 *ccs* of water were added, the resulting solution "2" being thus 0·0405 n.; further 1 *cc* of sol. "1" was diluted with 9 *ccs* of water giving solution "3" 0·0135 n.; finally 1 *cc* of sol. "1" was diluted to 30 *ccs* yielding solution "4" 0·00405 n.

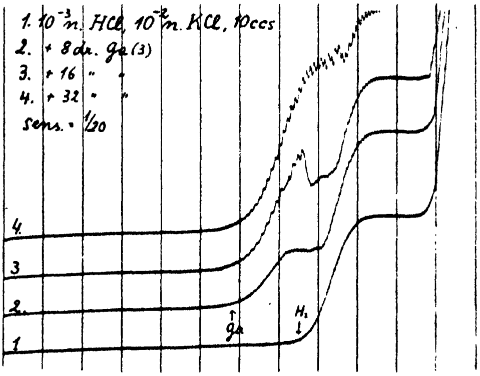


Fig. 1.
To 10 *ccs* 0·001 n. HCl dropped 0·0135 n. $NH_4Ga(SO_4)_2$.
Sensitivity of the galvanometer 1 : 20.

The concentration of gallium in the solution to which curve 2 is due was 0·00054 n.; at a four times greater concentration, however, the "wave" due to the deposition of gallium almost coalesces with that of hydrogen. Also in concentrations more acidic than 10^{-2} n. the deposition "wave" of gallium becomes indistinguishable from that of hydrogen. The same sort of curves were obtained when the solution "3" was dropped to 10 *ccs* of 0·001 n. nitric acid; yet, curiously enough, much less distinct was the current due to the deposition of gallium in 0·001 n. H_2SO_4. No deposition "wave" was apparent in sulphuric acid solution, the current rising slowly and steadily from the deposition potential of gallium to that of hydrogen, in a manner characteristic of irreversible electro-reduction. This different behaviour in the deposition of gallium ions when in excess of monovalent anions (of hydrochloric or nitric acid) from that in excess of sulphuric acid is probably due to the formation of complexes between the ions of higher valencies, which during electrodeposition yield simple ions only slowly [comp.[8])].

The deposition potential of gallium ions cannot be determined with great precision owing to the slow bend of the current-voltage curve. In the 0·00054 n. solution of gallic sulphate in 0·001 n. hydrochlorid or nitric acid it lies ca. 0·40 volt before the deposition potential of hydrions, i. e. at — 1·08 volt from the potential of the normal calomel electrode. The more or less indistinct band, observed in the curves when gallium is deposited is startling when comparing this deposition of a trivalent kation with that shown polarographically in the case of electro-deposition of indium and aluminium: Whereas indium and aluminium deposit "reversibly" i. e. show the steep bends on curves expected at the deposition of trivalent ions and the corresponding small shifts of the deposition potentials due to the changes in concentration, the electro-deposition of gallium at the dropping mercury kathode causes even slower bends at the curves than those characterising the typically irreversible evolution of hydrogen.

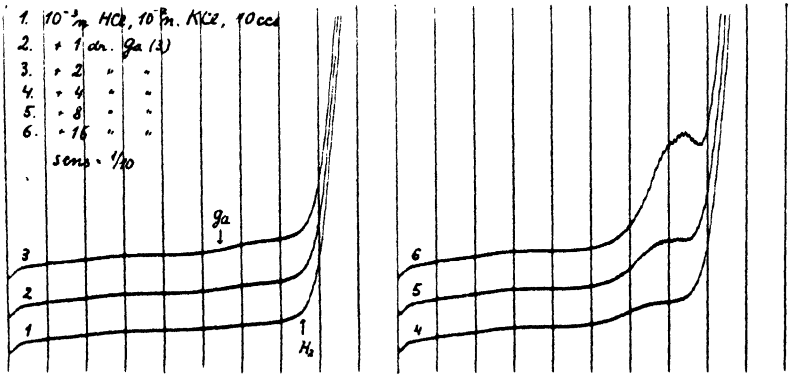


Fig. 2.
To 10 *ccs* of 0·001 n. HCl added by drops 0·0135 n. $NH_4Ga(SO_4)_2$.
Sensit. of galvan. 1 : 10.

A closer examination of the nature of these signs of irreversibility in the deposition of gallium has not been entered into. In this investigation merely the general polarographic behaviour in acidic, ammoniacal and alkaline solutions was examined. A distinct deposition "wave" has been ascertained in electrolysis of a 0·2 n. ammoniacal solution, to which a solution of gallic sulphate was added; the turning point of the bend appears close to that due to the deposition of ammonium ions, being by ca. 200 millivolts more positive. On the other hand no sign of electro-deposition of gallium could have been ascertained from alkaline solutions of gallates; in this respect gallium resembles aluminium, which also does not deposit from alkaline solutions, differing from indates and zincates, both of which deposit easily at the dropping mercury kathode.

Analytical applications.

First the great sensitivity of the polarographic method has to be considered. In Fig. 2. we observe on curve 3, i. e. after the addition of 2 drops of the solution "3" to 10 *ccs* a distinct effect due to the deposition of gallium; the solution electrolyzed was $1{\cdot}3 \times 10^{-4}$ n. and the sensitivity of the galvanometer $^1/_{10}$; thus with the greatest sensitivity of the method $1{\cdot}3 \times 10^{-5}$ gr.-equivalents per litre of gallium are still observable polarographically, a fraction of a *cc* being — as usual — sufficient to carry out the electrolysis.

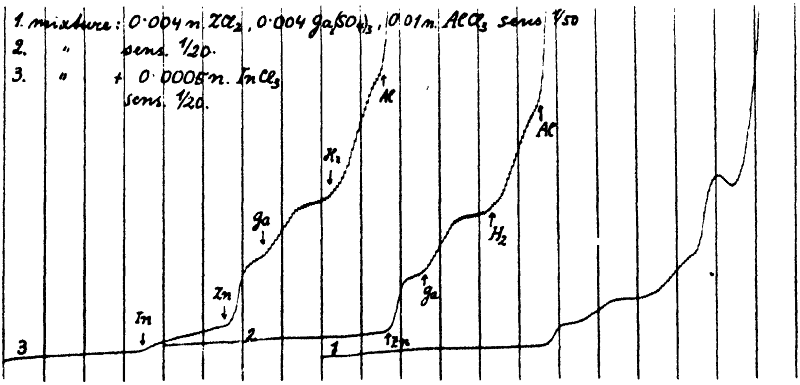


Fig. 3.

A mixture containing 0·0005 n. $InCl_3$, 0·004 n. $ZnCl_2$, 0·004 n. $Ga_2(SO_4)_3$, 0·01 n. $AlCl_3$. Galv. sensit. 1:20.

Next, salts of some elements analytically very similar to gallium, were mixed with its solutions, to see how far they may be estimated simultaneously. Thus it has been found that indium and zinc, when not in excess over gallium, are discernible and that gallium is traceable in any amount of aluminium, which deposits at a considerably more negative potential of — 1·76 volt. The solutions have to be kept slightly acidic in order to prevent extensive hydrolysis. Also all four of the analogous elements may be estimated simultaneously, in which case, however, the more noble ones must not prevail. The potentials at which traces of those elements are deposited are for indium[4]) —0·60 v., zinc —1·02 v., gallium —1·08 v., aluminium —1·80 v., here, of course, the less negative potential characterises the more noble metal. (See Fig. 3.)

Progressive hydrolysis of solutions containing gallium has often been observed in these investigations, which became evident on the growth of the hydrogen "wave" and simultaneous decrease of the gallium "wave" with time.

Titanium.

The starting material was titanic oxide, kindly prepared by Professor J. Štěrba-Böhm from rutile of Bohemian origin. About one quarter of a gram of the oxide was fused with six times the quantity of potassium hydrosulphate in a platinum crucible and the melt after solidification was dissolved in 100 *ccs* of water.

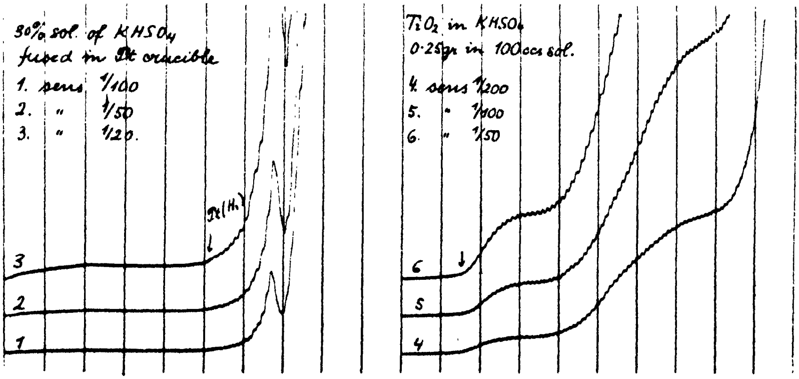


Fig. 4.

Curves 1, 2, 3,: solution of $KHSO_4$, after fusion in a platinum crucible.
Curves 4, 5, 6: 0·25% sol. of TiO_2, after fusion with $KHSO_4$.

Such solutions showed polarographically always a wave at —0·8 v. (see Figs. 4 and 5) and occasionally one at —0·3 v. and another at —1·0 v. However, an examination of the pure potassium hydrosulphate, after remelting in the platinum crucible, showed that the waves at —0·3 and —1·0 v. were not due to the titanium specimen, as they appeared again. The first one is probably due to the reduction of sulphurous acid[5]) which is formed by the action of platinum on the molten hydrosulphate and that at —1·0 v. seems to be due to the catalyzed hydrogen evolution wave,[6]) caused by traces of platinum in the solution. Yet both these impurities disappear after prolonged bubbling of the solution by hydrogen and are not present when solutions are prepared by the dissolution of titanic oxide in concentrated sulphuric acid and subsequent dilution with water.

The true reduction potential of titanic solutions is thus that at —0·8 v. Precise observations, using deci- and centi-normal solutions of hydrochloric, sulphuric and nitric acids gave a mean value, which was practically independent of the concentration of hydrions, equal to —0·80 v.

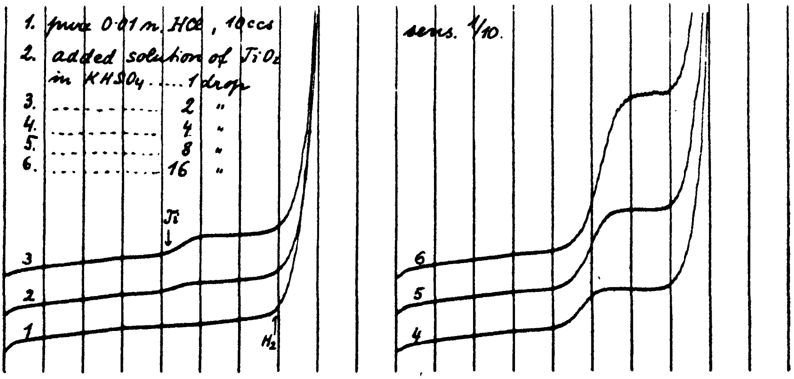


Fig. 5.

To 10 *ccs* 0·01 n. HCl added by drops the 0.25% TiO_2 solution in $KHSO_4$. Galv. sensit. 1 : 10.

Alkaline solutions of titanic oxide did not show any sign of electro-reduction on the curves, although titanic oxide is somewhat soluble in them.

In order to decide to which state of reduction titanic salts are reduced at the dropping mercury kathode comparison has been made with acidic solutions containing an equal amount of mols per litre of zinc on one side and of titanium on the other. The limiting current due to zinc deposition has been found practically twice as great as the limiting current (i. e. the height of "wave") of the electro-reduction of titanium. Hence there is half the quantity of electricity consumed per atom of titanium in the process of electro-reduction than is necessary to discharge an ion of zinc; since the latter value is two faradays per gram-atom, it is one faraday which one gram-atom of titanium requires. The process is thus:

$$Ti^{IV} + 1 \ominus \rightarrow Ti^{III},$$

the tetravalent titanic oxide being merely reduced to the trivalent, titanous stage. No signs of a further reduction can be observed from the curves, which are, of course, terminated at — 1·35 v. by the current due to the evolution of hydrogen from the acids.

Analytical. Since titanium is a very widely spread mineral constituent, polarographic examinations of some minerals have been tried to see how far titanium may thus be estimated. In such an analysis of e. g. rutile, anastase, yttrotitanite or brookite it was found sufficient to fuse a small quantitity of the mineral with potassium hydrosulphate, and to dissolve the melt in 100 *ccs* of 0·1 n. sulphuric acid; some *ccs* of this solution are then poured into the electrolyzing vessel over the mercury anode and freed from atmospheric oxygen by bubbling hydrogen through it; this operation also removes traces of sulphurous acid and platinum, which originate from the process of fusion. Fig. 6. shows a polarogram obtained from a solution for which 1 gr of a sample of rutile (from Křenovice near Ledeč, Bohemia) has been used. The percentage of TiO_2 estimated from the height of this curve is $10^0/_0$. The above named minerals were kindly procured by Dr. F. **Ulrich** from the mineralogic Institute of the Charles University. The elements which are analytically often difficult to remove from titanium, such as chromium, iron, aluminium, have their reduction potentials sufficiently distant from that of titanium so that on polarographic examination they do not interfere.

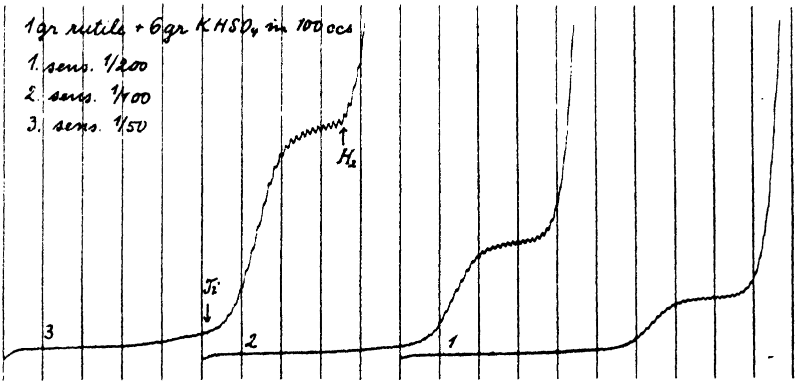


Fig. 6.
Estimation of titanium in rutile.

Below (p. 333) will be mentioned how titanium may be polarographically distinguished from vanadium and niobium, with which it almost coincides in the reduction potential from acidic solutions.

Vanadium.

Owing to the variability of valency of vanadium in solutions of its compounds the polarographic curves are more complicated than in the preceding two cases.

The simplest form of curve is obtained when a solution of a trivalent vanadium salt is electrolyzed. Our solution was made from a commercial sample of "vanadous chloride", which, however, was evidently oxidized to vanadium trichloride, as it formed a dark green, syrupy liquid and dissolved in water to a dark green solution. When allowed to stand open to the air the colour of this solution turned blue, obviously becoming oxidized to the tetravalent oxychloride, $VOCl_2$. All solutions prepared from the "vanadous chloride", whether bluish or greenish, caused on the curve an increase of current starting at —0·8 v. and practically independent of the concentration of hydrogen ions (comp. Fig. 7). The bends of the "waves" are not sharp enough to allow a precise study of the dependence of reduction potential on the concentration of vanadium.

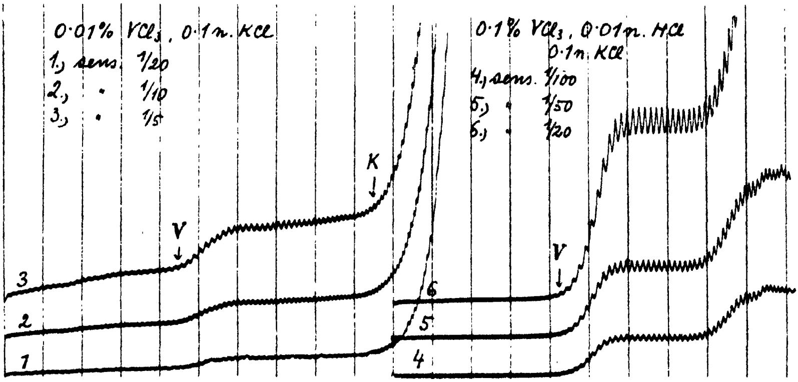


Fig. 7.

0.01% and 0.1% solutions of VCl_3 in 0·1 n. *KCl* and 0·01 n. *HCl*.

Solutions containing compounds of pentavalent vanadium gave more complicated curves. The specimens here used were a pure, light brown, vanadium pentoxide, prepared and purified by the late Professor of analytical chemistry Dr. Švéda, and ammonium meta- vanadate, kindly presented by Professor J. Štěrba-Böhm, who has purified this preparation.

A trouble difficult to avoid is the oxidation of mercury in these solutions, which takes place when the anode layer of the electrode vessel is long in contact with the vanadate solution. This may be, however, to a great extent removed when the solution is freed from atmospheric oxygen without coming into contact with the anodic layer of mercury. The oxidation of mercury brings it into solution and it is then deposited causing an increase of current at the very beginning of the curve; this effect is especially prominent in solutions of vanadates in sulphuric and nitric acid, leading to large maxima on curves. The oxidation proceeds at the expense of the pentavalent form, which is hereby, in acidic solutions, reduced quantitatively to tetravalent vanadium. This reduction is further, to some extent, also effected by prolonged passage of hydrogen through the solution. The polarogram Fig. 8, which has been obtained under precautions against the oxidation of mercury, still shows on each curve the small increase of current at the starting of polarization; next, at the potential of —0·0 v. (measured from the calomel electrode) there appears one "wave" and at —0·84 v. another, with a practically double increase of current. If the heights of the first two currents are summed up their total is just one half of the "wave" at —0·84 v.

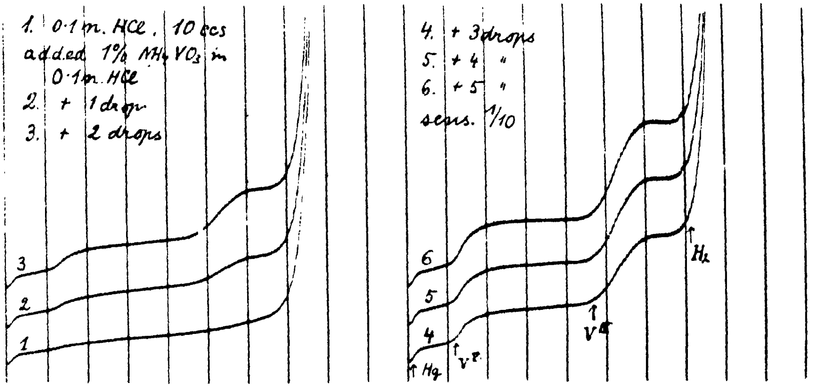


Fig. 8.

To 10 ccs 0·1 n. HCl dropped a 1% solution of NH_4VO_3 in 0·1 n. HCl.
Galvan. sensit. 1 : 10.

Now the "wave" at —0·84 is already known from the reduction in acidic solutions containing tetra- and trivalent vanadium. Its magnitude suggests that one or two faradays are consumed per gram-atom of vanadium; hence the reduction process at —0·84 v. is either

$$V^{IV} + 2\ominus \rightarrow V^{II} \quad \text{or}$$

$$V^{III} + 1\ominus \rightarrow V^{II}.$$

The process at 0·0 v. must then consist in the reduction of

$$V^{V} + 1\ominus \rightarrow V^{IV},$$

which causes the first "wave" on the curve in electro-reduction of the pentavalent vanadium in acidic solutions, the other consisting in the reduction of the tetravalent form to the divalent one. If oxidation of mercury occurs at the expense of pentavalent vanadium, the increase of current at the very beginning indicates how much has been reduced to the tetravalent stage and should be, therefore, added to the "wave" at 0·0 v. to obtain the relation of the two "waves" as 1 : 2.

There is no distinct sign that the divalent stage may be further reduced to the metal at the dropping mercury kathode, either on curves from acidic, neutral or alkaline solutions of penta-, tetra- or tri- valent vanadium salts.

These results, gained by extensive polarographic investigation of many solutions in which the concentration of hydrions was varied from 10^{-1} to 10^{-13}, accord with the general experience that vanadium cannot be electrolytically deposited from aqueous solutions[7]) and that a mercury kathode is most suitable for the preparation of salts of di-valent vanadium[8]).

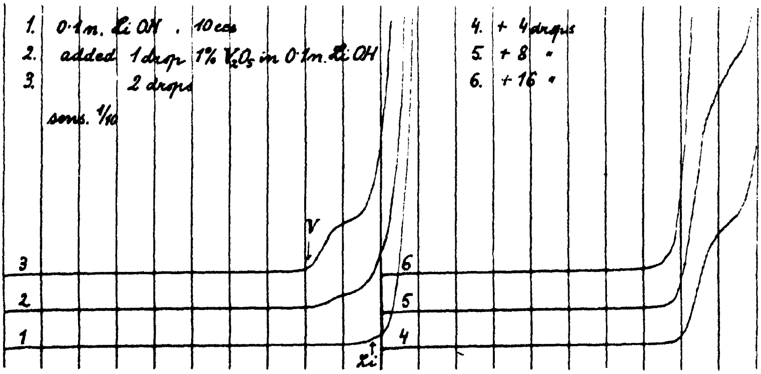


Fig. 9.

To 10 *ccs* 0·1 n. *LiOH* dropped a 1% V_2O_5 solution in 0·1 n. *LiOH*.
Galvan. sensit. 1 : 10.

To alkaline solutions of lithium or potassium hydroxides were added solutions of vanadium pentoxide prepared in normal alkalies or acids, or solutions of ammonium metavanadate. In each case only one "wave" was observed on the curves before the bend due to the deposition of the alkali metal, which was ascribed to the reduction of the vanadate or vanadite anions again to a divalent form. The polarogram Fig. 9 shows an example of the gradual increase of current due to the reduction of vanadate; the "wave" begins at the potential of —1·80 v., i. e. ca. 0·3 v. before the deposition of lithium. From ammoniacal solutions the reduction takes place at a considerably more positive potential, viz. at —1·50 v., which is most probably due to the buffering action of ammonium ions. The form of "waves" in ammoniacal solutions is well developed, bearing the character of a reversible deposition and may be therefore best used for analytical purposes. (See Fig. 10.)

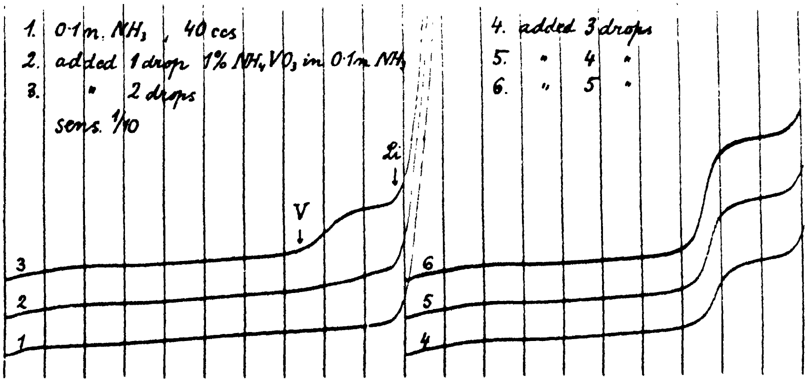


Fig. 10.

To 40 ccs 0·1 n. NH_3 dropped a 1% NH_4VO_3 solution in 0·1 n. NH_3.
Galvan. sensit. 1 : 10.

Analytical.

As the reduction potential (at — 0·8 v.) of solutions containing vanadium salts in hydrochloric acid happens to coincide with that of titanic compounds in the same solutions, analytical polarographic estimation of vanadium can be carried out only after the alkalization of such solutions with lithium or ammonium hydroxide. In alkaline solutions — as was pointed out above — titanates are not reducible, whilst only vanadates show their characteristic wave.

As an analytical example the polarogram Fig. 11 is given, which has been obtained in a solution of the mineral vanadinite. The crude mineral has been dissolved in 2 n. hydrochloric acid, diluted 10 times with water and the solution electrolyzed. In this way much of the lead present was precipitated as chloride, yet the resulting solution showed distinctly the lead "wave" followed by another at — 0·84, due to vanadium.

The separate estimation of vanadium in the presence of niobium and tantalum will be dealt with below.

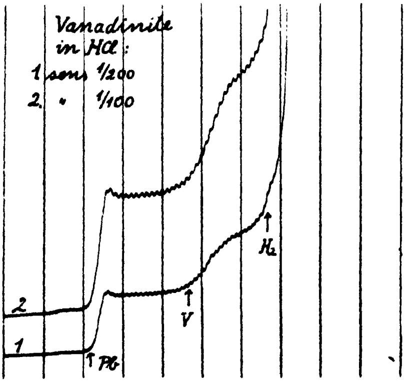


Fig. 11.
Analysis of vanadinite.

Niobium and tantalum.

The solutions were made from a specimen of pure niobium pentoxide which was kindly presented to us by Professor J. **Štěrba-Böhm**, who prepared and purified the sample from niobite; 0·5 *gr* were melted with potassium hydroxide in a silver crucible, the melt was dissolved in 100 *ccs* of water so that the resulting solution was ca $^1/_2$ n. alkaline. This solution gives on polarographic examination curves which do not differ from those due to the pure potassium hydroxide, indicating that niobium cannot be reduced from alkaline solutions. The solution was, therefore, gradually added to acidic solutions in the atmosphere of hydrogen and revealed in this way, on polarographic curves "waves", which must be ascribed to electro-reduction of pentavalent niobium.

Curiously enough, the effect of electro-reduction is best shown in solutions of nitric acid, being much less pronounced in sulphuric acid and indistinct in hydrochloric acid solutions.

The polarogram Fig. 12 shows the increase of current due to the reduction when additions of potassium niobate to n. nitric acid are made, and Fig. 13 a similar effect in 0·1 n. nitric acid. The reduction potential here lies near — 0·83 v. Since these solutions are certainly largely hydrolyzed and the precise content of niobium in true solution cannot be determined, the number of faradays consumed per gram-atom of niobium in the electro-reduction process could not have been deduced. Yet judging from the general electro-chemical experience, which is that niobium cannot be electrodeposited from aqueous solutions, the process at — 0·83 v. is regarded as

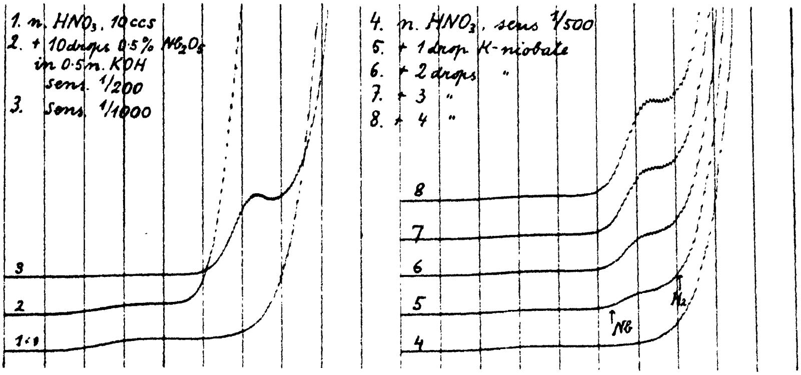


Fig. 12.
Additions of an alkaline solution of niobic oxide to 10 *ccs* n. HNO_3.

$$Nb^{V} + 2\ominus \rightarrow Nb^{III}.$$

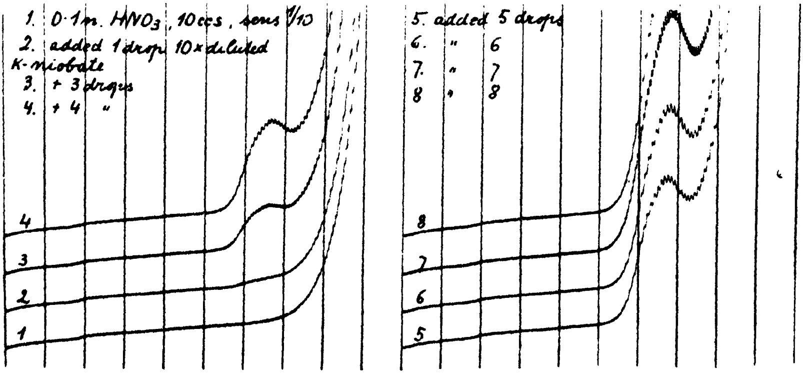


Fig. 13.
To 10 *ccs* 0·1 n. HNO_3 added 0·05% solution of niobic oxide in 0·5 n. KOH.
Galvanom. sensit. 1 : 10.

Fig. 14 shows the peculiar effect which is due to the presence of small additions of niobate to n. hydrochloric acid: the first drop causes a shift of the bend, due to the evolution of hydrogen, by ca 0·2 v., which practically does not change after further additions of the niobate. There is no sign of a reduction taking place at — 0·83 v., the increase of current starting at ca — 1·05 v.

To adjust the electro-reduction so as to proceed in a strictly reversible manner, solutions were tried with dehydrating agents, since it has been found in several instances that hydration of particles renders them less mobille in the establishing of electrode equilibrium.[8])

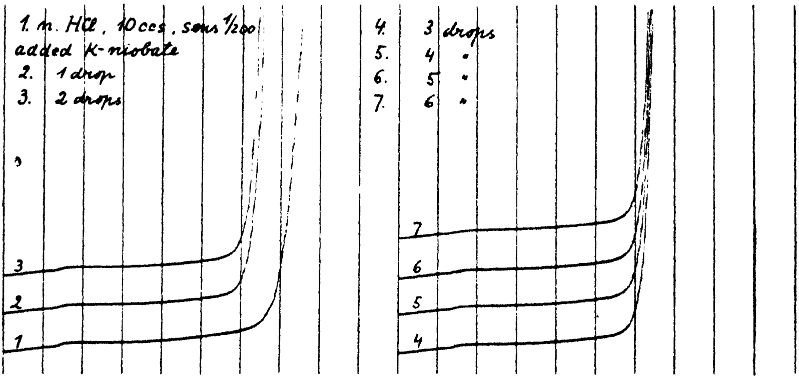


Fig. 14.

To 10 *ccs* n. *HCl* dropped the alkaline solution of niobic oxide. Galvan. sensit. 1 : 200.

The solutions described by Weiss and Landecker[9]) were used, prepared on dissolution of niobic oxide in concentrated sulphuric acid which is subsequently diluted with a saturated solution of ammonium sulphate. In these solutions the reduction potential of niobium becomes indeed considerably more positive than that in ordinary acidic solutions and much more so than e. g. the potential of titanium in the same dehydrating agent.

Analogous investigations to those just described were carried out with tantalum. The sample was pure tantalic oxide kindly prepared by Professor J. Štěrba-Böhm. Yet no effect has been observed on the polarographic curves, which could be due to the presence of pentavalent tantalum in such solutions. It is thus concluded that tantalic compounds are not reducible at the dropping mercury kathode.

Analytical. The latter fact is of importance in analysis of samples containing both tantalum and niobium, since niobium may be estimated directly from the curves, and tantalum from the difference, if their sum, e. g. in the form of oxides, is known.

The results given above allow us to estimate also mixtures of titanium, vanadium, niobium and tantalum. Their solution in, say, n. hydrochloric acid leads to a wave at — 0·8 v. which can be due only to titanium and vanadium; to decide how much of each is present, excess of lithium hydroxide or ammonia is added, which reveals the "wave" of vanadium only. A solution of the mixture in, say, 0·1 n. nitric acid, shows on the curve a "wave" at — 0·8 v. which is proportional to the sum of titanium, vanadium and niobium; it thus exceeds the "wave" obtained in hydrochloric acid by the current proportional to the reduction of niobium. The presence of tantalum cannot be ascertained directly, but merely from the difference, when the concentrations of the three other constituents are polarographically determined.

It will be understood that the researches here described cannot be regarded as a quantitative analytical study concerning the above named elements; the work has been published rather as a preliminary survey of the chief polarographic reactions which are likely to be worked out successfully to aid the intricate and hitherto incomplete analysis of the elements in question. Also the rules of the changes of the given reduction potentials, as far as their dependence of the composition of thesolutions is concerned, promises interesting and important results. This is hoped to be presented in a subsequent communication.

The author's best thanks are due to Professors J. Štěrba-Böhm and J. Heyrovský for their help and advice and to Dr. F. Ulrich for minerals kindly presented.

Received December 15th, 1931.

The physico-chemical Institute,
Charles University, Prague.

Summary.

Current-voltage curves obtained with solutions containig compounds of gallium, titanium, vanadium, niobium and tantalum were studied by means of the polarographic arrangement with the dropping mercury kathode.

Gallium has been found to deposit at — 1·08 v. (from the normal calomel electrode) from dilute solutions of its trivalent salt in millinormal hydrochloric acid. From ammoniacal solutions the electrodeposition occurs at ca. —1·5 v., whilst from solutions in alkali hydroxides no kathodic reduction of gallates takes place. Gallium is

polarographically observable in any excess of aluminium, and in the presence of amounts of about the same order of indium and zinc.

Titanium causes in acidic solutions an increase of current at — 0·8 v., which is due to the reduction from the tetravalent to the trivalent stage. No reduction is observable in alkaline solutions.

Vanadium when kept in acidic solutions in the tetravalent (blue) or trivalent (green) form is reduced at — 0·84 v. to the divalent stage. Pentavalent vanadium in acidic solutions oxidizes mercury and is reduced at 0·0 v. to the tetra-valent and further at — 0·8 v. to the divalent stage. From solutions of alkali hydroxides the vanadates are reduced at — 1·80 v., whilst from ammoniacal solutions at — 1·50 v., which serves to distinguish vanadium polarographicaly from titanium, niobium and tantalum.

Niobium in pentavalent compounds is distinctly reduced at — 0·83 v. from solutions in nitric acid, but not from hydrochloric acid, neither from alkaline solutions. This distinguishes it from its other analytical analogues.

Tantalum pentoxide is not reducible at the dropping mercury kathode from its solutions in acids or alkalies.

Applications to the analysis of some minerals are described.

Literature:

1) N. V. Emelianova and J. Heyrovský: *Trans. Faraday Soc.* (1928) *24*, 527.
2) S. Takagi: *J. Chem. Soc.* (1928) p. 301.
3) R. Brdička: *Collection* (1931) *3*, 396.
4) J. Heyrovský: *Chem. Listy* (1925) *19*, 168.
5) B. Gosman: *Collection* (1930) *2*, 185.
6) J. Šlendyk: *ibid* (1932) *4*, p. 335.
7) R. E. Myers: *J. Amer. Chem. Soc.* (1904) *52*, 1124.
8) T. F. Rutter: *Z. f. anorg. Chem.* (1907) *52*, 368.
9) L. Weiss und M. Landecker: *ibid.* (1909) *64*, 65.

POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXVI. — THE DECREASE OF HYDROGEN OVERPOTENTIAL EFFECTED BY TRACES OF PLATINUM

by I. ŠLENDYK.

In a previous investigation¹) of hydrogen overpotential at the dropping mercury kathode it was found that the overpotential generally increases in the presence of neutral salts, the kations of which deposit at more negative kathode potentials than that of hydrogen deposition.

In this work the influence of nobler metals on the overpotential was investigated. It was found that the formation of dilute amalgams of gold, silver, copper, lead and cadmium does not influence the hydrogen overpotential.

However platinum and some other metals of the VIII. group of the periodic system produce an essential change in the shape of the polarographic curve obtained in acidic solutions.

The influence of platinum was studied in more detail. It was found that the phenomena observed are highly sensitive to the presence of minute traces of platinum so that the polarographic method can be employed even for a micro-analytic estimation of platinum.

Experimental.

The ordinary form of conical electrolytic vessels common in polarographic investigations could not be used owing to the large layer of the mercury serving as anode which would remove all traces of platinum from the solution, forming instantly a platinum amalgam when in contact with the solution, especially on stirring.

A sketch of the apparatus employed is given in Fig. 1.

The vessel K served as the kathodic compartment of the electrolytic cell. The rubber stopper of this vessel had two borings; one served for the insertion of the capillary tube of the dropping mercury kathode, through the second one passed the end of a burette. The mercury, dropping from the capillary kathode, was collected in a narrow funnel at the bottom of the vessel K and was poured off from time to time. At the beginning of each experiment the electrolytic vessel was filled with a known volume of an acidic solution containing no platinum salt. The burette B was filled with the same solution as kept in the vessel K but with the addition of a known amount of platinum salt or chloroplatinic acid.

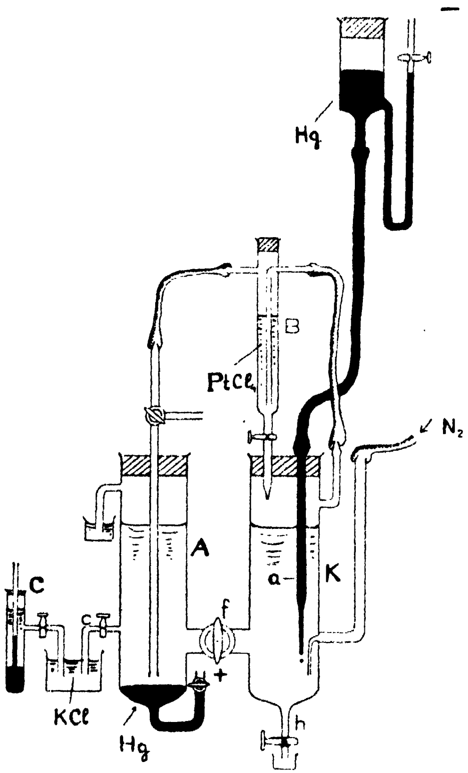


Fig. 1.

The anodic compartment A' was connected to the vessel K by means of a tube with a tap (f) of a wide bore. As anode served a layer of mercury at the bottom of the anode compartment, the mercury being here covered with the calomel paste to insure the constancy of the anode potential during electrolysis. The anode compartment was filled with the same solution as in the vessel K. The normal calomel electrode C was connected by a saturated potassium chloride bridge with the anode in A and served to control the anode potential. The solutions in compartments *K*, *A* and in burette *B* were freed of air by bubbling nitrogen gas through them for 2—3 hours before each experiment. Nitrogen was used from a bomb, but before passing it to the electrolytic vessel it was purified in a series of wash bottles containing solutions of sodium sulphite, sodium thiosulphate and alkaline pyrogallol. Three wash tubes (80 *cm* high) were sufficient to completely eliminate the traces of oxygen present in nitrogen gas. The absence of oxygen in the purified gas was proved by special polarographic tests. For the present purpose hydrogen could not be employed for the removal of air dissolved in solutions because of its reducing action on the platinum salts.

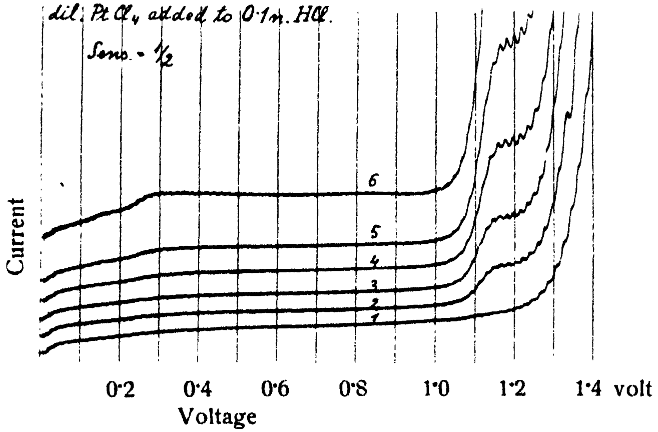


Fig. 2.

The current-voltage curves of hydrogen deposition.

Curve 1 . . . . . 0·1 *n* HCl in H_2O
» 2 . . . . . 0·1 *n* HCl » 5×10^{-6} *m* $PtCl_4$
» 3 . . . . . 0·1 *n* HCl » 1×10^{-5} *m* $PtCl_4$
» 4 . . . . . 0·1 *n* HCl » 2×10^{-5} *m* $PtCl_4$
» 5 . . . . . 0·1 *n* HCl » 4×10^{-5} *m* $PtCl_4$
» 6 . . . . . 0·1 *n* HCl » 8×10^{-5} *m* $PtCl_4$
Sensit. $^1/_2$.

The method of procedure.

The polarographic curve of say, 0.1 n. hydrochloric acid shows that a perceptible kathodic deposition of hydrogen begins at the kathode potential — 1·225 volt (Fig. 2, curve 1). When, however a small amount of a dilute platinic chloride solution is added to this acid so that the resulting solution contains 5×10^{-6} *gr*-molecules of

$PtCl_4$ per litre a small "wave" appears on the current-voltage curve at the potential of — 1·00 volt (Fig. 2, curve 2). A further increase of the concentration of platinum salt effects a regular increase of this wave (curves 3 to 6).

Now the following facts prove that this increase of the current cannot be caused by direct deposition or reduction of platinic ions:

1. The reduction and deposition of platinum takes place at considerably positive kathode potentials, i. e. at the very beginning of the curve.
2. The wave observed on the polarograms cannot be ascribed to the reduction of platinum because the concentration of platinum salt is so small, that the limiting current of platinum deposition can be hardly perceptible on the curve. It must be borne in mind that the limiting currents of the deposition of metals are proportional to their concentration in solution and, usually, the solutions containing 10^{-3} *gr*-equivalents of metallic ions per litre of solution give on the curve a "wave" ·4 *cms* high when the sensitivity of the galvanometer is 5×10^{-8} amp. per *mm* of the scale 1 *m* distant. The concentrations of platinic salts employed in this work were generally much smaller and therefore the wave observed in acid solutions in the presence of traces of platinic ions could not be due to the deposition of platinum. Polarogram Fig. 3 can be adduced as an example: Curve 1 represents the "wave" due to cadmium deposition from a 10^{-3} n. $CdCl_2$ solution; curve 2 was

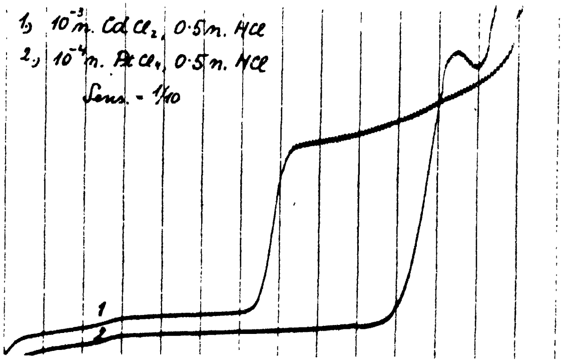


Fig. 3.

Curve 1 : $5 . 10^{-1}$ *n* HCl in 10^{-3} *n* $CdCl_2$
» 2 : $5 . 10^{-1}$ *n* HCl » 10^{-4} *n* $PtCl_4$

obtained with 0·5 *n* hydrochloric acid containing 10^{-4} n. $PtCl_4$; it is seen that although the concentration of platinic ions is 10 times smaller than that of cadmium ions, the wave produced in the presence of platinic ions is almost twice as great.

3. The wave mentioned above increases with increasing concentration of hydrions, the amount of platinic salt in solution being kept constant.

These facts lead us to the conclusion that the wave observed in acid solutions in the presence of platinic salts is due to hydrogen deposition catalyzed by the electro-deposited platinum. The current-voltage curve shows in this case two steps in the deposition of hydrogen: the first occuring at a lower kathode potential (— 1·0 v.), due to catalysis of hydrogen deposition by the electrodeposited platinum atoms, and the second taking place at the potential, at which deposition of hydrogen proceeds in the absence of platinum.

The limiting currents of the first (catalyzed) step of hydrogen deposition were studied in hydrochloric acid solutions in the range from 10^{-4} n. to 8 n. The phenomenon was investigated also in other acids. In acids of approximately the same ionic strength as in hydrochloric acid the effect of platinum salt addition is the same; in weak acids the "wave" is smaller, which is due to the smaller concentration of hydrions. The measurements could not be made in solutions of nitric acid because of the electroreduction of this acid, which complicates the course of electrolysis.

A theoretical explanation of the phenomena observed will be given in a special paper. In this communication chiefly some analytical applications will be described.

The dependence of the limiting current of the catalyzed hydrogen deposition on the concentration of platinum salt in solution.

The height of the limiting current of the catalyzed hydrogen deposition is approximately proportional to the concentration of platinum salt as seen from Fig. 2, and Table I.

Table I.

The limiting currents of the catalyzed hydrogen deposition from aqueous solutions of hydrochloric acid. The figures represent the deflection of the galvanometer mirror in *mm* of the scale. The sensitivity of galvanometer was 5×10^{-8} amp./*mm*/*m*.

Conc. of $PtCl_4$	Concentration of HCl					
	0·5 n.	0·1 n.	0·05 n.	0·01 n.	0·005 n.	0.001 n.
5×10^{-6} mol.	15	10	4	2	1·5	—
1×10^{-5} mol.	25	25	7	3	3	—
2×10^{-5} mol.	45	32	12	5	4	2
4×10^{-5} mol.	81	52	19	8	—	3

The dependence of the limiting current on the concentration of hydrions.

The limiting current depends also on the concentration of free hydrogen ions. This dependence is, however, not a simple one, as seen from Table I. and the diagram, Fig. 4, where the observed limiting currents are plotted against the corresponding logarithms of the concentration of hydrochloric acid. (The concentration of platinic chloride for each curve is constant.)

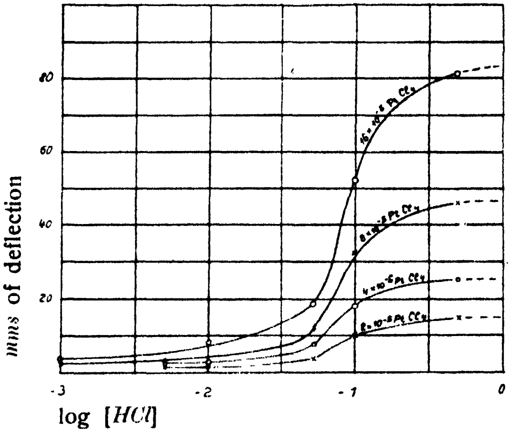


Fig. 4.

Dependence of the catalyzed current on the concentration of hydrions and platinic chloride.

Moreover, this limiting current decreases with the addition of neutral salts. The trivalent kations are in this respect more effective than monovalent ones. (Similar effects of neutral salts were observed for the limiting currents of the non-catalyzed hydrogen deposition at the dropping mercury kathode.[3])

The following Table II. gives limiting currents of the catalyzed hydrogen deposition from 0.5 n. HCl in the presence of neutral salts. The figures represent the deflection of the galvanometer mirror in *mms* of the scale. Sensitivity of the galvanometer 5×10^{-8} amp./*mm*/*m*.

Conc. of $PtCl_4$	0·5 n. HCl dissolved in:			
	water	0·1 n. KCl	0·01 n. $BaCl_2$	0·1 n. $BaCl_2$
5×10^{-6} mol.	15	11	14	7
1×10^{-5} mol.	25	20	23	13
2×10^{-5} mol.	45	35	45	22
4×10^{-5} mol.	81	62		38

Application to the micro-analytical estimation of platinum.

Considering the extreme sensitivity of the course of current-voltage curves to the presence of traces of platinum the following facts are of importance for analytical purposes:

1. the height of the limiting current of the catalyzed hydrogen deposition is proportional to the concentration of platinum in solution.

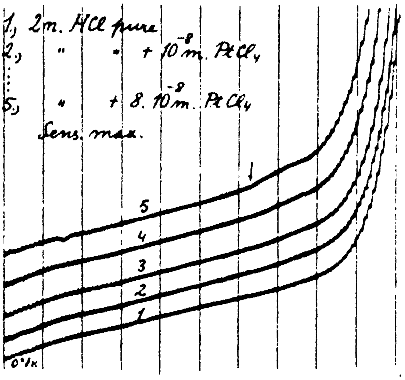


Fig. 5.
Curve 1: 2 *n* HCl in H_2O
» 2: 2 *n* HCl » 1.10^{-8} *m* $PtCl_4$
» 3: 2 *n* HCl » 2.10^{-8} *m* $PtCl_4$
» 4: 2 *n* HCl » 4.10^{-8} *m* $PtCl_4$
» 5: 2 *n* HCl » 8.10^{-8} *m* $PtCl$
Full sensitivity of the galvanometer.

2. the wave of the catalyzed hydrogen deposition increases considerably with increasing concentration of hydrions. Thus, in 2 n. hydrochloric acid the presence of 1×10^{-7} *gr*-atom of platinum per litre of solution can be proved with certainty. (Comp. Fig. 5.)

However, at smaller concentrations of the acid such small traces of platinum cannot be detected; hence 2 n. hydrochloric or sulphuric acid is the optimal concentration for the micro-estimation

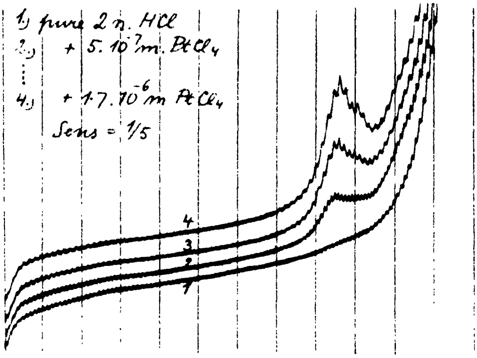


Fig. 6.

Curve 1: 2 n HCl in H_2O
» 2: 2 n HCl with $5 . 10^{-7}$ m $PtCl$
» 3: 2 n HCl » $1 . 10^{-6}$ m $PtCl_4$
» 4: 2 n HCl » $1{\cdot}7 . 10^{-6}$ m $PtCl_4$
Galv. sensitivity $^1/_5$.

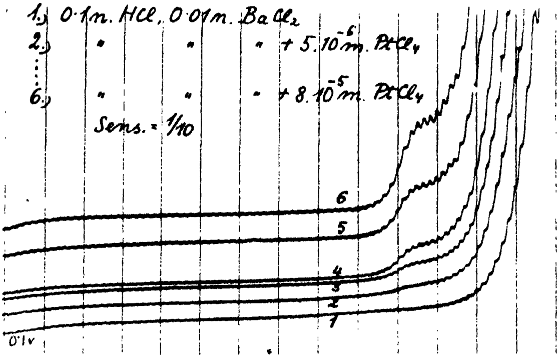


Fig. 7.

Curve 1: 10^{-1} n HCl, 10^{-2} n $BaCl_2$
» 2: 10^{-1} n HCl, 10^{-2} n $BaCl_2 + 5 . 10^{-6}$ m $PtCl_4$
» 3: 10^{-1} n HCl, 10^{-2} n $BaCl_2 + 1 . 10^{-5}$ m $PtCl$
» 4: 10^{-1} n HCl, 10^{-2} n $BaCl_2 + 2 . 10^{-5}$ m $PtCl_4$
» 5: 10^{-1} n HCl, 10^{-2} n $BaCl_2 + 4 . 10^{-5}$ m $PtCl_4$
» 6: 10^{-1} n HCl, 10^{-2} n $BaCl_2 + 8 . 10^{-5}$ m $PtCl_4$
Galv. sensitivity $^1/_{10}$.

of platinum. When the concentration of platinum salt is increased to 10^{-6} *gr*-mol. per litre, the wave of the catalyzed hydrogen deposition in concentrated acids shows a maximum of the current. (Comp. Fig. 6.) A curve of such a shape is, however not suitable for quantitative estimation of platinum. Therefore, for concentrations of platinum above 5×10^{-7} mol. it is advisable to use solutions with a smaller concentration of hydrions. In this case 0·1 to 0·5 n. hydrochloric or sulphuric acid suits the purpose best. Comp. polarograms Fig. 2. and 7.

Examples of the detection of traces of platinum in chemical reagents and in minerals.

1. It was found that pure palladium salts do not catalyze the hydrogen deposition at the dropping mercury kathode even when present in the concentration of 10^{-8} *gr*-equiv. p. litre. Some specimens of palladium salts show, however, a small wave of catalyzed hydrogen deposition which is undoubtedly due to the presence of a trace of platinum. An example of this is shown on the polarogram Fig. 8, which represents the current-voltage curves of 2×10^{-4} n. and 4×10^{-4} n. solutions of palladous chloride in 2 n. *HCl*. In order to determine approximately the percentage of platinum in the specimen of palladous chloride employed, the height of the "wave" of the catalyzed hydrogen deposition observed on this

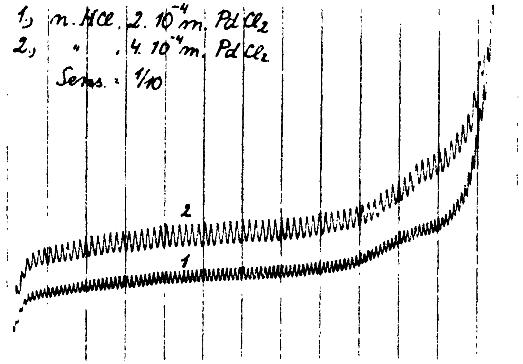


Fig. 8.
Curve 1: *n. HCl*, $2 . 10^{-4}$ *m PdCl*$_2$
» 2: *n. HCl*, $4 . 10^{-4}$ *m PdCl*$_2$
Galv. sens. $^1/_{10}$.

polarogram was compared with the height of the same wave obtained with a solution of 2 n. HCl. containing a known amount of platinic salt. It was found that the wave on the polarogram Fig. 8. corresponds to about 4×10^{-6} mol. p. l. of platinic salt; hence the amount of platinum in the palladous chloride specimen was estimated to be about 2 per cent.

2. When studying the influence of neutral salts on the catalyzed hydrogen deposition it was found, that reagents of different origin were more or less contaminated with platinum salts. It is notable that natural salts do not in this respect show the presence of platinum, whereas chemically pure and specimens "pro analysi", contained as a rule, traces of platinum. Thus the author has investigated the rock salt and natural potassium chloride of the following origin: Strassfurt, Ansee, Kalusz, Paraid and several others.*) These minerals were dissolved in 2 n. HCl. All current-voltage curves showed practically absence of platinum. A typical example is shown in the polarogram Fig. 9. Further, the solutions prepared from Merck's specimens of KCl, $NaCl$, $BaCl_2$ were similarly found practically free from platinum. On the other hand, the specimens supplied by Kahlbaum contain in general appreciable amounts of platinum, as may be seen from the following

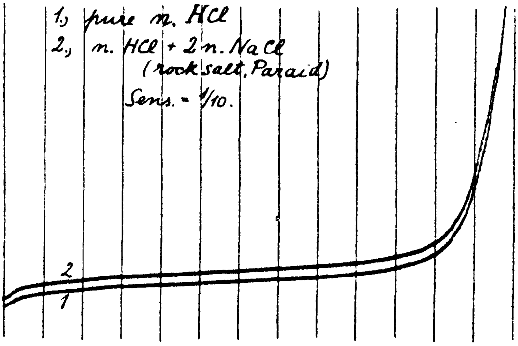


Fig. 9.

Curve 1: pure $n.HCl$

» 2: $2\,n\;NaCl$ in $n.HCl$

Solution prepared from the rock salt of Paraid.

---

*) The crystals of these minerals were kindly supplied by Professor J. Štěrba-Böhm (Institute of Pharmaceutical and Applied Chemistry, Charles Univ.) and by Dr. Orlov (Mineralogical Institute, Charles University), to whom the author's best thanks are due.

examples. Curve 1 of the polarogram Fig. 10, obtained from 0·5 n. sulphuric acid shows that this solution did not contain any trace of platinum. When in the same solution potassium chloride of Kahlbaum was dissolved, the current-voltage curve showed a wave of the catalyzed hydrogen deposition. Polarogram Fig. 11. is a similar example: here curve 1. was obtained by dissolving Kahlbaum's potassium chloride in hydrochloric acid. This curve shows the characteristic wave of catalyzed hydrogen deposition. This was further confirmed, when to the same solution a small amount of

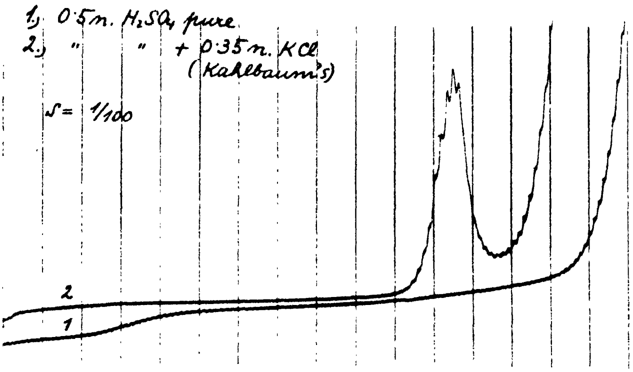


Fig. 10.

Curve 1: 5.10^{-1} n H_2SO_4 in H_2O
» 2: 5.10^{-1} n H_2SO_4 » 0·35 n KCl
(Kahlbaum's potassium chloride.)

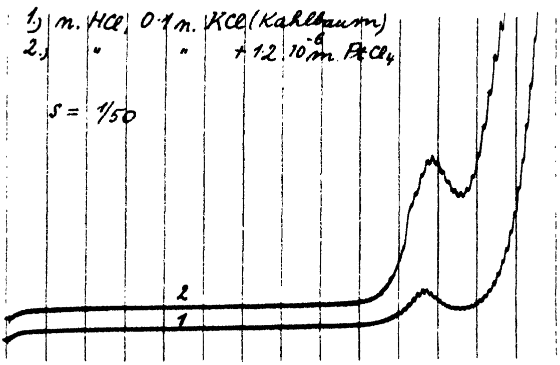


Fig. 11.

Curve 1: n. HCl, 10^{-1} n KCl
» 2: n. HCl, 10^{-1} n KCl + 1·2.10^{-6} m $PtCl_4$

platinic salt was added: this addition produced an increase of the wave. Fig. 12. (curve 2). To show in another way that this wave is effected by a trace of platinum, two solutions were prepared:

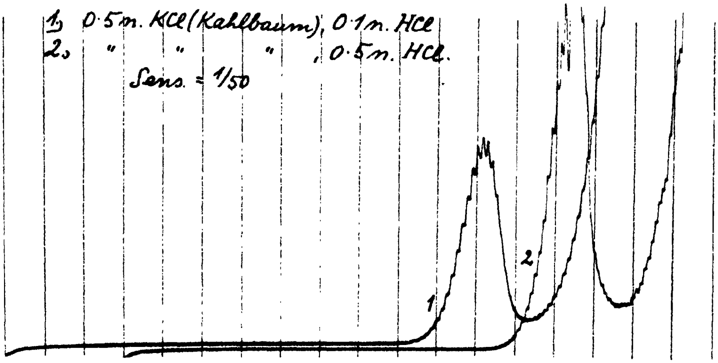


Fig. 12.
Curve 1: 0·5 n KCl [Kahlbaum], 0·1 n HCl
» 2: 0·5 n KCl » , 0·5 n HCl

one containing 0·5 n. KCl in 0·1 n. HCl and another 0·5 n. KCl in 0·5 n. HCl. The polarogram Fig. 12. clearly shows that the wave is considerably larger in the more concentrated acid

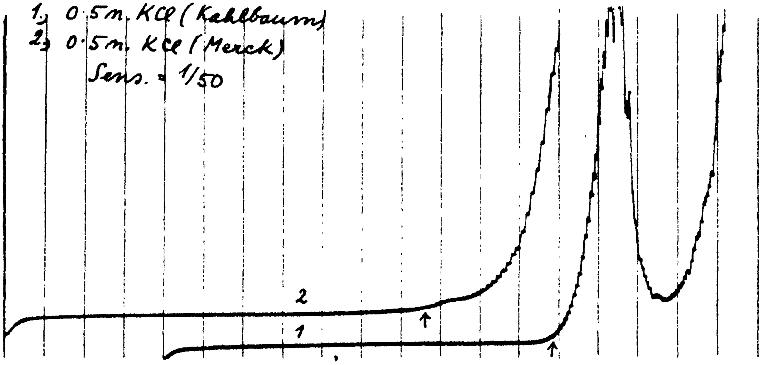


Fig. 13.
Curve 1: 0·5 n KCl [Kahlbaum], 0·1 n HCl
» 2: 0·5 n KCl [Merck], 0·1 n HCl

solution, as is the property of the "wave" catalyzed by platinum. The difference in the purity of specimens manufactured by the two firms may be judged by comparing the following current-voltage curves of hydrogen deposition (Polarogram Fig. 13.).

Curve 1 was obtained with Kahlbaum's potassium chloride, curve 2 with Merck's specimen. (The zero point of curve 2 is shifted to the right.) The voltage, at which the catalyzed hydrogen deposition occurs, is indicated by arrows: it is seen that Merck's specimen contained a very small trace of platinum (small wave on curve 2), whereas Kahlbaum's specimen had a larger amount of platinum. These examples suggest that the cause why the measurements of hydrogen overpotential on mercury, as reported by different authors, widely disagree, is to be sought in the contamination of the solutions by minute traces of platinum originating from contacts, electrodes or reagents.

The origin of the traces of platinum in pure chemicals.

Since the raw materials of which the chemically pure reagents are manufactured do not contain platinum, the chemicals must become contaminated with platinum during some stage of their purification process. As a possible source of this contamination may be metallic platinum dishes and spoons which are widely used in chemical laboratories. This explanation was substantiated by the following experiments:

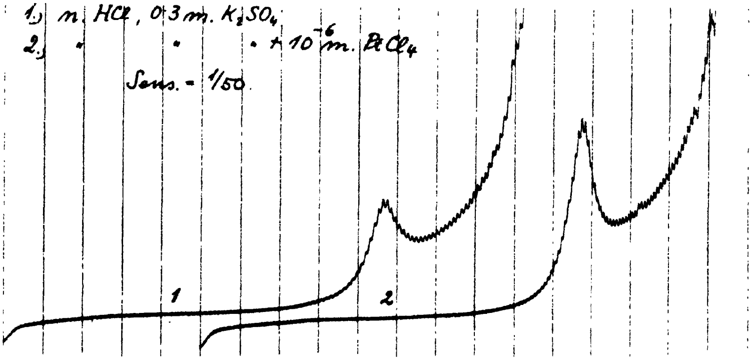


Fig. 14.
Curve 1: $n . HCl$, 0·3 m K_2SO_4
» 2: $n . HCl$, 0·3 m K_2SO_4, 10^{-6} m $PtCl_4$

1. A platinum foil of 60 sq. *cm* surface was heated in the flame of a gas burner, washed in strong hydrochloric and nitric acid successively, and thoroughly rinsed with distilled water. The foil was then immersed into a boiling solution of potassium sulphate and kept there for 1 hour. This solution was then acidified with hydrochloric acid and investigated polarographically in the vessel Fig. 1. The current-voltage curve of this acidified solution (See Fig. 14, Curve 1)

shows clearly the presence of a trace of platinum as indicated by the characteristic "wave". Again an addition of a dilute solution of platinic chloride produced an increase of this wave, thus proving that the wave was actually due to the presence of platinum. (Neither the polarographic curve of the initial potassium sulphate nor that of the hydrochloric acid showed this wave.)

2. A sample of technical sodium chloride was several times recrystallized. On dissolving this salt in 1·09 n. hydrochloric acid no trace of platinum could be detected. However, when a platinum foil was kept in a boiling saturated aqueous solution of this salt, the ensuing solution in 1·09 n. *HCl* indicated on electrolysis the presence of platinum. Again an addition of a drop of platinic chloride solution produced an increase in the wave of catalyzed hydrogen deposition.

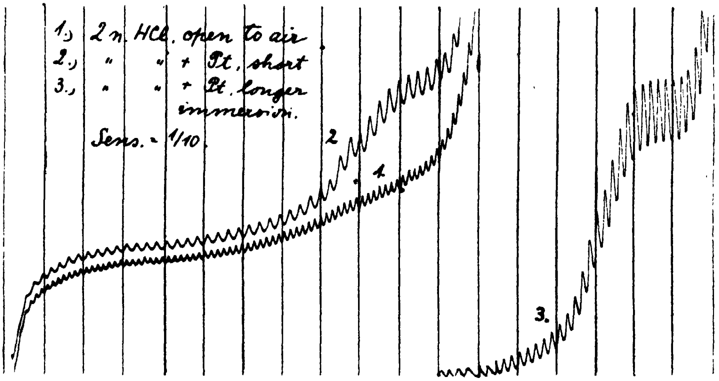


Fig. 15.

Curve 1: 2 *n* *HCl*
» 2: 2 *n* *HCl* after being in contact with *Pt* for $^1/_2$ min.
» 3: 2 *n* *HCl* » » » » » *Pt* for 15 min.
Solution electrolyzed open to the air.

3. These experiments were repeated many times with the same result. It was found, that traces of platinum can be detected even in the case when the platinum foil is kept for some time in cold solutions of sodium chloride, potassium chloride or sulphate, and of hydrochloric and sulphuric acid. Even a very brief contact of platinum with acid is sufficient to contaminate the solution, as may be seen from the polarogram Fig. 15. These solutions were not freed from air, so that the curves show considerable oscil-

lations due to the reduction of oxygen. Nevertheless, it is clearly shown that platinum dissolves in 2 n. HCl in an appreciable amount on a very short contact with the acid. Curve 1 on this polarogram was obtained with pure acid; curve 2 with the same solution after an immersion of platinum for $^1/_2$ minute; curve 3 after 15 minutes of contact with the platinum foil. After this experience, viz. that "waves" appear on curves in acidic solutions around — 1·0 n. which are not due to the deposition of any metal but merely to the lowered overpotential of hydrogen, it would seem futile to draw any analytical conclusions about the presence of zinc, nickel or tungsten, which deposit at that kathodic potential. Yet in ordinary analytical investigations with the dropping mercury kathode these phenomena due to traces of platinum cannot occur, since the solutions are usually kept in contact with the large surface of the mercury anode and, moreover, hydrogen is passed through them for several hours; these two agents, of course, entirely remove any traces of platinum from the solution.

Our experiments thus prove beyond doubt that even a very short contact of platinum with an acid solution produces a considerable change in the current-voltage curve.

The fact that minute traces of platinum enormously influence the hydrogen overpotential was not fully realised by the investigators of this phenomenon.

Almost in every investigation of overpotential metallic platinum was used for contacts or for auxiliary electrodes. Now it can be easily understood why the reproducibility of such measurements was so poor in earlier investigations, and why the value of overpotential — as reported by various investigators — was in general considerably lower than that observed at the dropping mercury kathode, which may be kept absolutely free from any trace of platinum.[4])

The author wishes to express his best thanks to Professor J. Heyrovský and Dr. P. Herasymenko for their kind help and advice in carrying out this research.

Received Jan. 15th, 1932.

The Physico-Chemical Institute,
Charles' University
Prague.

Summary.

1. In the presence of minute amounts of platinum salts, the deposition of hydrogen at the dropping mercury kathode proceeds at two distinct overpotentials; the lower one, at about — 1·0 v., is due to a hydrogen deposition catalyzed by the electrodeposited platinum atoms; the second overpotential is that of the pure mercury kathode.
2. The limiting current of the catalyzed hydrogen deposition depends on the content of platinum salt and on the concentration of hydrions.
3. The catalytic effect of platinum in the hydrogen deposition can be used for estimation of traces of platinum by means of the polarographic method: as small amounts as 10^{-7} *gr*-atoms of platinum per litre of solution can be detected. In this way many purified reagents were shown to contain traces of platinum.
4. Metallic platinum dissolves in acid and neutral aqueous solutions in amounts, which considerably modify the shape of the current-voltage curves of hydrogen deposition.

References.

¹) P. Herasymenko and I. Šlendyk: *Z. physikal. Chem. A*, *149*, 123, 1930.
²) J. Heyrovský: *Bull. Soc. chim. France 41*, 1224, 1927.
³) I. Šlendyk: *Collection 3*, 385, 1931.
⁴) F. P. Bowden: *Trans. Faraday Soc. 24*, 473, 1928.

SUR LA RÉDUCTION ÉLECTROLYTIQUE DES PYRROLONES ET DES Δ_2-PYRROLINES

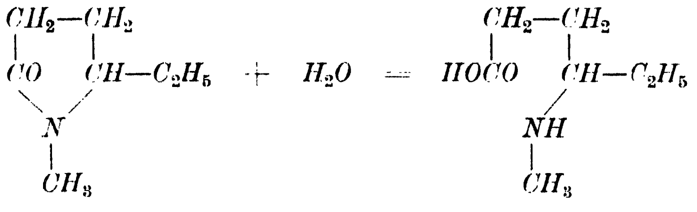
par R. LUKEŠ.

Dans mes notes antérieures,1) j'ai montré qu'on peut aisément passer des 2-pyrrolones 1.5-bisubstituées (II *b*) aux acides γ-cétoniques et aux acides gras qui leur correspondent, par des transformations basées sur l'hydrolyse des pyrrolones. J'ai signalé, de plus, de quelle façon on peut utiliser ces mêmes pyrrolones pour la synthèse, moyen du réactif de Grignard, des pyrroles 1.2.5-trisubstitués éventuellement des dicétones 1.4.2)

Dans la présente communication, je rends compte des premiers résultats des essais relatifs à la réduction des pyrrolones pour laquelle j'ai choisi le procédé électrolytique tel qu'il a été mis au point par Tafel et ses collaborateurs.3)

Avant tout, j'ai réduit la 1-méthyl-5-éthylpyrrolone (II *b*, $R = C_2H_5$). C'est en effet un corps fort soluble dans l'eau et dont on peut aisément préparer une solution à $30^0/_0$ qui se prête par conséquent bien à l'étude, parce qu'elle permet de mesurer sans difficulté les rendements initiaux du courant. Toutefois, comme les pyrrolones en solution aqueuse, surtout en présence d'acides, fixent l'eau par addition en donnant des hydroxypyrrolidones, j'ai encore soumis à la réduction la 1-méthyl-5-benzyl-pyrrolone-2 (II *b*, $R = C_7H_7$) qui, elle, est stable vis-à-vis de l'eau, et la 1-méthyl-5-phényl-5-hydroxypyrrolidone-2 (II *a*, $R = C_6H_5$) comme forme hydratée bien définie de la 1-méthyl-5-phényl-pyrrolone-2 (II *b*, $R = C_6H_5$), chez lesquelles le peu de solubilité dans l'eau m'a obligé d'opérer avec une suspension.

Comme produits, j'ai constaté dans les trois cas d'une part la 1-méthyl-5-éthyl (benzyl, phényl)-pyrrolidone-2, d'autre part, la 1-méthyl-2-éthyl (benzyl, phényl)-pyrrolidine. Les formules des corps initiaux et des produits (II *b*, III, VI) feraient croire que la méthyl-alcoyl-pyrrolidone (III) constitue le produit intermédiaire dans la réduction de la méthyl-alcoyl-pyrrolone en méthylalcoylpyrrolidine. Mais le rapport quantitatif des deux produits était le même dans tous les essais de réduction opérés sur une même pyrrolone, indépendemment de la quantité du courant transmis par le liquide. L'interprétation la plus simple de cet arrêt de la réduction serait d'admettre qu'en solution acide la méthyléthylpyrrolidone se saponifie partiellement en acide γ-méthylamino-capronique:

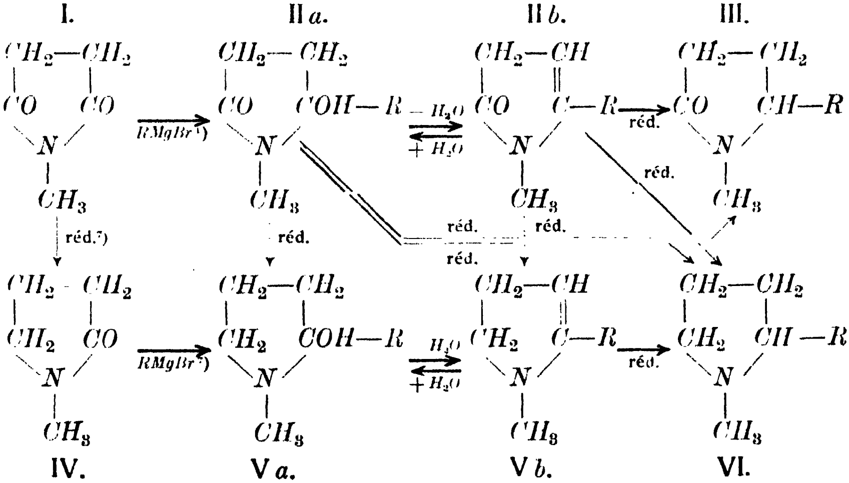


L'acide γ-méthylamino-capronique, incapable d'une réduction ultérieure, reste tel quel dans les produits, et ce n'est que lors de la distillation finale qu'elle redonne la pyrrolidone correspondante. De manière semblable E. Spaeth[4]) explique, lui aussi, pourquoi dans la succinimide un seul groupe carbonyle subit la réduction. Si on admettait cette explication, la méthyléthylpyrrolidone pure devrait fournir une quantité de méthyléthylpyrrolidine au moins égale à celle formée dans la réduction de la méthyléthylpyrrolone. Cependant, il n'en est pas ainsi. Lors de l'essai de réduire ladite pyrrolidone aucune consommation cathodique d'hydrogène n'a pu être observée. On n'a pu non plus isoler de produit de réduction de ce corps, mais la totalité de la pyrrolidone mise en œuvre a été récupérée.

On peut donc affirmer que dans les conditions de l'expérience la méthyléthylpyrrolidone ne subit pas la réduction. Les deux produits de réduction, la 1-méthyl-5-éthyl-2-pyrrolidone et la 1-méthyl-2-éthylpyrrolidine, sont à être considérés non pas comme des stades différents de la même réaction mais comme des stades finaux de deux réactions distinctes ayant lieu l'une à côté de l'autre.

La méthyléthylpyrrolone (II *b*), respectivement sa forme hydratée (II *a*) présente deux endroits où la réduction pourrait avoir lieu: C'est d'une part la double liaison de la pyrrolone ou le groupe oxhydryle de l'hydroxypyrrolidone, d'autre part, le carbonyle lactamique; selon que la réduction porte sur l'un et ou l'autre endroit, on arrive soit à la méthyléthylpyrrolidone, soit à la méthyléthyl-Δ_2-pyrroline (ou sa forme hydratée V *a*). De ces deux corps la pyrrolidone ne se réduit toutefois pas, tandis que les Δ_2-pyrrolines, comme il est connu,[5]) subissent la réduction avec beaucoup de facilité, par exemple déjà au moyen de l'étain en présence d'acide chlorhydrique. Toutefois, la réduction électrolytique des pyrrolines, notamment de celles en question, n'ayant pas jusqu'ici été effectuée, je l'ai comprise elle aussi dans le cadre du présent travail. Deux de ces trois pyrrolines, à savoir la 1-méthyl-2-éthyl-Δ_2-pyrroline et la 1-méthyl-2-phényl-Δ_2-pyrroline, avaient déjà été préparées, dans le temps, par moi, en faisant agir le réactif de Grignard sur la 1-méthyl-pyrrolidone-2,[7]) de sorte qu'il ne restait plus qu'à préparer par la même méthode la 1-méthyl-2-benzyl-Δ_2-pyrroline.

A partir de la 1-méthyl-5-éthylpyrrolone-2, j'ai obtenu, comme je l'ai déjà dit plus haut, la 1-méthyl-5-éthylpyrrolidone-2 inconnue jusqu'à présent et qui par chauffage avec l'acide chlorhydrique fumant se dédouble en acide γ-méthylamino-capronique. Le second produit de cette réduction est déjà connu: il a été préparé par Löffler en faisant agir l'acide sulfurique sur le 3-(méthylbromoamino)-hexane. L'accord entre mon produit, obtenu par réduction de la pyrrolone correspondante, le produit obtenu en réduisant la Δ_2-pyrroline, et les indications de Löffler est suffisant. La 1-méthyl-5-phénylpyrrolidone et la 1-méthyl-5-benzylpyrrolidone sont des corps nouveaux, comme aussi les deux pyrrolidines que j'ai également préparées par les deux voies illustrées, en tenant compte de mes recherches antérieures dans cette série, par le schéma suivant:



La réduction de II en V constitue probablement un stade intermédiaire de celle de II en VI. Quant à la réduction de III en V, je n'ai pas réussi à la réaliser.

Les réactions que je viens de décrire peuvent servir à la préparation des pyrrolidines 1-2-bisubstituées, difficilement accessibles jusqu'ici.

Leur extension à la série homologue, c'est-à-dire la substitution de l'imide N-méthylglutarique à la N-méthylsuccinimide avec $R = C_3H_7$ devrait conduire aux bases de la famille de la coniine. Toutefois, dans la série méthylglutarimidique les choses sont en maint point différentes. Elles feront l'objet d'une étude ultérieure.

Partie expérimentale.

Réduction de la 1-méthyl-5-éthylpyrrolone-2.

a) En appareil clos. — 25 *gr* de pyrrolone, dissous dans l'acide sulfurique à 50°/₀ et ramenés par le même acide à 100 *cc*, ont été réduits dans l'appareil clos de Tafel qui pour une capacité cathodique de 100 *cc* avait une surface cathodique utile de 1 *dm* carré. La consommation du courant en ampère-heures a été déterminée au moyen du compteur »Stia«, l'hydrogène dégagé à la cathode a été mesuré par le gazomètre employé couramment lors des travaux calorimétriques. Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau: Dans la première colonne A_h désigne le nombre total d'ampères-heures transmises à travers l'électrolyte, dans la seconde, Δ_{Ah} est l'accroissement d'ampères-heures entre les diverses mesures, dans la troisième, V donne le volume total d'hydrogène mesuré pendant l'électrolyse, dans la quatrième, Δv désigne les accroissements de volume dans les divers intervalles, dans la cinquième, les volumes sont ramenés de la température de 23° a de la pression de 750 *mm* aux conditions normales. Dans la dernière colonne, enfin, figure le volume d'hydrogène mis en liberté par le courant de 1 ampère-heure.

Ah	$\Delta\ Ah$	$V_{23°,\ 750}$	$\Delta\ V_{23°,\ 750}$	$\Delta\ V_{7°,\ 760}$	$\frac{\Delta V}{\Delta Ah}$
2	2	125	125	111	56
6	4	251	126	111	28
8	2	364	113	100	50
10	2	429	65	57	29
14	4	904	457	420	105
17	3	1749	845	748	249
22	5	3400	1750	1548	309
26	4	5420	1920	1700	425
29	3	6720	1300	1150	383
43	14	13480	6760	5975	427

Étant donné que 1 amp.-heure dégage, dans les conditions normales, 417 *cc* d'hydrogène, on voit que dans les 10 premières amp.-heures l'utilisation du courant est en moyenne de 90%; à partir d'ici elle s'abaisse successivement, de sorte qu'après 26 amp.-heures la consommation d'hydrogène devient nulle. Il en ressort que les corps contenus dans l'électrolyte ne subissent plus de réduction ultérieure.

Le liquide cathodique a été rendu alcalin par un grand excès de baryte caustique, puis distillé dans un courant de vapeur d'eau aussi longtemps que le distillat montrait une réaction alcaline. Ce dernier a ensuite été acidifié par de l'acide chlorhydrique et évaporé à sec. De cette manière j'ai obtenu 10 *gr* environ d'un chlorhydrate de base organique.

Le résidu après la distillation a été débarrassé du sulfate de baryum par filtration, le filtrat a été concentré à faible volume. L'ion baryum résiduel a été éliminé par de l'acide sulfurique, ce dernier par du carbonate de plomb, l'ion plomb par l'hydrogène sulfuré. Après évaporation du reste d'eau le résidu sirupeux a été distillé sous pression réduite. Il passait entre 120 et 130°.

En vue de l'étude des produits obtenus la préparation a été répétée sur une échelle plus grande. La réduction a été opérée dans un appareil ouvert à surface cathodique utile de 4·7 décimètres carrés. Comme catholyte on a préparé une solution de 150 *gr* de méthyléthylpyrrolone dans l'acide sulfurique de densité 1·4 qu'on a ramenée à 750 *cc*. La réduction était effectuée par un courant d'environ 25 amp.

Au début, il est avantageux de choisir une intensité plus forte (50—60 amp.), plus tard, à mesure que le liquide commence à mousser, on rabaisse l'intensité. Après que la consommation de courant eût atteint 340 amp.-heures, l'électrolyse a été interrompue, et les produits ont été isolés comme ci-dessus. En raison de la volatilité considérable de la méthyléthylpyrrolidone avec la vapeur d'eau, toutes les solutions aqueuses étaient concentrées par distillation sur une colonne de verre à 12 étages. La quantité de pyrrolidone ainsi captée atteignait presque 30% du produit total de cette préparation.

Le rendement total était d'environ 15 *gr* de méthyléthylpyrrolidine pure, isolée à l'état de picrate, et de 70 *gr* de 1-méthyl-5-éthylpyrrolidone.

La *méthyléthylpyrrolidine*, obtenue d'abord sous forme de son chlorhydrate, a été mise en liberté (18 *gr*). Elle ne présentait pas un point d'ébullition net mais distillait entre 100 et 130°, et dans le ballon distillatoire restait même un petit résidu bouillant encore plus haut. La fraction ci-dessus a été transformée en picrate qui, recristallisé successivement dans l'eau et dans l'alcool, fondait à 171°. Du picrate pur on a refait par HCl dilué le chlorhydrate, l'acide picrique a été enlevé à la solution par des épuisements répétés au nitrobenzène et à l'éther. Le liquide aqueux a été ramené à faible volume, la base a été mise en liberté par de l'alcali concentré et épuisée à l'éther. La solution éthérée a été séchée par de la potasse solide, le solvant a été chassé, et la base résiduelle a été distillée au moyen d'une colonne de Widmer. Son point d'ébullition était de 123°. Une petite portion en a été transformée en chloroaurate qui fondait à 108° après recristallisation dans l'alcool dilué.

Analyse:

Substance: 10·832 *mgr*, *Au* 4·708 *mgr*.
$C_7H_{16}NCl_4Au$ (453·2): Calculé *Au* 43·5%.
Trouvé *Au* 43·5%.

Une autre portion de la base a été transformée, par chauffage à 100° avec une solution de chlorure de méthyle dans l'alcool méthylique, en chlorométhylate qui resta après évaporation du solvant sous forme d'une masse cristalline déliquescente. Il m'a servi à préparer, par action de chlorure platinique, le *chloroplatinate de 1.1-diméthyl-2-éthylpyrrolidinium.*

Ce sel commence à brunir vers 245° et se décompose au-dessus de 250° (il ne fond pas, contrairement à l'indication de Löffler).

Analyse:

Substance: 10·303 *mgr*, *Pt* 3·000 *mgr*.
$C_{16}H_{36}N_2Cl_6Pt$ (664·3): Calculé *Pt* 29·4%.
Trouvé *Pt* 29·1%.

La *1-méthyléthylpyrrolidone* distillait après plusieurs rectifications, entre 229 et 230° (corr.). Sa densité était d_4^{10} = 0·9939, les indices de réfraction:

n_α = 1·47073, n_D = 1·47353, n_β = 1·48058, n_γ = 1·48652.

Analyse:

Substance: 0·3626 *gr*, 0·2005 *gr*; CO_2 0·8803 *gr*, H_2O 0·3380 *gr*, N_2 20·0 *cc* (14·7°, 729 *mm*).
$C_7H_{13}ON$ (127·11): Calculé *C* 66·1%, *H* 10·3%, *N* 11·0%.
Trouvé *C* 66·2%, *H* 10·4%, *N* 11·2%.

Le dédoublement hydrolytique de cette pyrrolidone fournit l'*acide γ-méthylamino-capronique.*

Pour l'opérer complètement, on chauffe à 180° avec l'acide chlorhydrique concentré. Si la température dépasse 200°, il y a, en outre, détachement de méthyle sous forme de chlorure de méthyle. Dans le premier cas, l'évaporation de la solution chlorhydrique donne le chlorhydrate de l'acide γ-méthylamino-capronique qui se solidifie après un séjour suffisant dans le dessiccateur et se laisse recristalliser par addition d'un excès d'acétone sèche à la solution faite avec le minimum d'alcool absolu.

Analyse:

Substance: 13·603 *mgr*, N_2 0·944 *cc* (23°, 743 *mm*).

$C_7H_{16}O_2NCl$ (181·6): Calculé N 7·7%.
Trouvé N 7·8%.

Essai de réduction électrolytique de la 1-méthyl-5-éthylpyrrolidone.

25 *gr* de pyrrolidone, dissous dans 100 *cc* d'acide sulfurique à 50%, sont réduits, en appareil clos, dans les mêmes conditions que celles indiquées plus haut. Dès le début de l'électrolyse on observe un fort dégagement d'hydrogène produisant des mousses et qui pendant un certain temps empêche la mesure exacte de l'hydrogène. Après consommation de 34 amp.-heures l'électrolyte est traité comme dans le cas précédent. On n'obtient pas une quantité appréciable de méthyléthylpyrrolidine, au contraire, on récupère 16 *gr* de pyrrolidone inattaquée, même si aucune précaution n'est prise lors de l'évaporation des solutions. On peut donc conclure que la pyrrolidone ne se laisse par réduire de la manière décrite.

Réduction électrolytique de la 1-méthyl-2-éthyl-Δ_2-pyrroline.

Elle a été opérée, en appareil clos, avec 23 *gr* de cette pyrroline dissous dans l'acide sulfurique à 50% de manière à ce que le volume total fût de 80 *cc*. Le dégagement d'hygrogène est donné dans le tableau suivant:

Ah	ΔAh	$V_{23°,\ 731}$	$\Delta V_{23°,\ 731}$	ΔV réd.	$\frac{\Delta V}{\Delta Ah}$
2	2	80	80	69	35
5	3	150	70	60	20
7	2	360	210	181	91
9	2	860	500	431	216
12	3	1800	940	809	270
14	2	2860	1060	961	451
23	9	7060	4200	3610	401

De l'électrolyte alcalinisé les bases ont été expulsées par un courant de vapeur d'eau, puis transformées en chlorhydrates. De ces derniers on a, par un excès d'alcali, mis en liberté les bases qu'on a épuisé à l'éther, etc. La distillation avec une colonne de Widmer a donné une fraction principale bouillant constamment à 123°. Avec une petite portion on en a préparé le *picrate*. Il fondait à 171° et ne présentait aucune dépression du point de fusion en mélange avec le picrate préparé à partir de la base obtenue par réduction de la pyrrolone respective.

De même le chloroaurate (p. de f. 108°) ne montrait pas de telle dépression en présence d'un produit préparé comme ci-dessus.

Analyse:

Substance: 5·530 *mgr*, *Au* 2·402 *mgr*.
$C_7H_{16}NCl_4Au$ (453·2): Calculé *Au* 43·5 %.
Trouvé *Au* 43·4 %.

Une autre portion a servi à préparer le chloroplatinate du chlorométhylate. Le sel complexe obtenu noircissait vers 245° et se décomposait au-dessus de 250°.

Analyse :

Substance: 14·969 *mgr*, *Pt* 4·399 *mgr*.
$C_{16}H_{36}N_2Cl_6Pt$: Calculé *Pt* 29·4 %.
Trouvé *Pt* 29·4 %.

A titre de comparaison je donne ici, en un tableau, les propriétés de la méthyléthylpyrrolidine préparée par Löffler et celles du produit obtenu d'une part en réduisant la méthyléthylpyrrolone, d'autre part, par réduction de la méthyléthyl-Δ_2-pyrroline.

Produit	de Löffler	obtenu à partir de la pyrrolone	obtenu à partir de la Δ_2-pyrroline
point d'ébullition	122—123°	123°	123°
point de fusion du picrate	170°	171°	171°
p. de f. du chloroaurate	112°	108°	108°
p. de f. du chloroplatinate du chlorométhylate	à 243° brunissement à 250° fusion	à 245° brunissement au-dessus de 250° décomposition	à 245° brunissement au-dessus de 250° décomposition

Réduction électrolytique de la 1-méthyl-5-phényl-5-hydroxypyrrolidone-2.

50 *gr* de substance ont été dissous dans 100 *cc* d'acide acétique anhydre, puis ramenés au volume total de 1 litre par l'acide sulfurique à 30%. La réduction était opérée à une intensité de 10 amp. jusqu'à ce que la totalité de la substance fût entrée en solution. Par traitement habituel on a obtenu d'une part une base volatile, d'autre part, un produit neutre, d'une solubilité limitée dans l'eau, peu volatil avec la vapeur d'eau.

La base volatile, la *1-méthyl-2-phényl-pyrrolidine*, distillait à 96° sous 11 *mm* de mercure.

Elle donnait un *chloroplatinate* se séparant dans l'eau en beaux cristaux renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation. Cette eau se volatilise au point de fusion, situé entre 118 et 120°, ou par dessiccation à 100° dans le vide phosphorique.

Analyse:

Substance: 22·661 *mgr*, perte par dessiccation 1·038 *mgr*, *Pt* 5·730 *mgr*.

$C_{22}H_{32}N_2Cl_6Pt . 2\,H_2O$ (768·3): Calculé H_2O 4·7%, *Pt* 25·4%.
Trouvé H_2O 4·6%, *Pt* 25·3%.

Le *picrate* de la base (cristallisé dans l'alcool) fond à 145°.

Le *chloroaurate* se sépare d'abord à l'état huileux, mais devient bientôt solide. Recristallisé, non sans des pertes considérables, dans l'alcool par addition d'eau, il fond entre 114 et 115°.

Analyse:

Substance: 13·700 *mgr*, *Au* 5·318 *mgr*.

$C_{11}H_{16}NCl_4Au$ (501·2): Calculé *Au* 39·3 *mgr*.
Trouvé *Au* 38·8 *mgr*.

On voit que le produit analysé n'est pas tout-à-fait pur et que le chloroaurate convient moins bien à l'identification de la base que le chloroplatinate.

Le corps neutre, la *1-méthyl-5-phényl-pyrrolidone-5*, distillait constamment à 175° sous 10 *mm* de mercure.

Analyse:

Substance: 0·1634 *gr*, 5·863 *mgr*; CO_2 0·4507 *gr*, H_2O 0·1127 *gr*,
N_2 0·424 *cc* (24·5°, 744 *mm*).

$C_{11}H_{13}ON$ (175·1): Calculé *C* 75·4%, *H* 7·5%, *N* 8·0%.
Trouvé *C* 75·1%, *H* 7·7%, *N* 8·1%.

Réduction électrolytique de la 1-méthyl-2-phényl-Δ_2-pyrroline.

Elle a été effectuée comme pour la pyrroline précédente. Outre le produit normal, identique au produit de réduction volatil de la 1-méthyl-2-phényl-hydroxypyrrolidone, on a constaté la présence d'une base à point d'ébullition élevé dont je n'ai jusqu'ici déterminé ni la composition ni la constitution. La 1-méthyl-2-phényl-pyrrolidine, produit principal, distillait à 96° sous 11 *mm* de mercure.

Analyse:

Substance: 0·1846 *gr*, 7·226 *mgr*; CO_2 0·5540 *gr*, H_2O 0·1582 *gr*, N_2 0·542 *cc* (24°, 741 *mm*).

$C_{11}H_{15}N$ (161·1): Calculé C 81·9%, H 9·4%, N 8·7%.
Trouvé C 81·9%, H 9·6%, N 8·4%.

Le *picrate* fondait à 145—146°, donc en accord avec le picrate de la base préparée à partir de la pyrrolone correspondante.

Le *chloroplatinate* est, lui encore, identique au chloroplatinate signalé plus haut. Il se sépare de ses solutions aqueuses avec 2 molécules d'eau de cristallisation qu'il perd au point de fusion, c'est-à-dire entre 118 et 119°.

Analyse:

Substance: 18·282 *mgr*, perte par dessiccation 0·845 *mgr*, Pt 4·646 *mgr*.

$C_{22}H_{32}N_2Cl_6Pt . 2\,H_2O$ (768·3): Calculé H_2O 4·7%, Pt 25·4%.
Trouvé H_2O 4·6%, Pt 25·4%.

Réduction électrolytique de la 1-méthyl-5-benzylpyrrolone-2.

Le mode opératoire était le même que pour le dérivé phénylé, et les produits obtenus étaient analogues: une base volatile, la méthylbenzylpyrrolidine, et un produit neutre, la méthylbenzylpyrrolidone.

La *1-méthylbenzylpyrrolidine* est un liquide huileux, d'odeur caractéristique, distillant à 113·0° (corr.) sous 12 *mm* de mercure.

Le *chloroplatinate* de la base cristallise dans l'alcool dilué et fond, si on le chauffe rapidement, entre 183 et 184°; quelques degrés plus haut il subit la décomposition.

Analyse:

Substance: 19·029 *mgr*, Pt 4·915 *mgr*.

$C_{24}H_{32}N_2Cl_6Pt$ (756·2): Calculé Pt 25·8%.
Trouvé Pt 25·8%.

Le *picrate*, recristallisé dans l'alcool dilué, fond à 144°.

La *1-méthyl-5-benzylpyrrolidone-2* est un liquide très épais, peu soluble dans l'eau et les acides minéraux étendus. Elle bout à 191° (non corr.) sous 11 *mm* de mercure.

Analyse:

Substance: 0·1746 *gr*, 8·458 *mgr*; CO_2 0·4856 *gr*, H_2O 0·1274 *gr*, N_2 0·529 *cc* (24°, 741 *mm*).

$C_{12}H_{15}ON$ (189·1): Calculé C 76·1%, H 8·0%, N 7·4%.
Trouvé C 75·9%, H 8·2%, N 7·0%.

Préparation de la 1-méthyl-2-benzyl-Δ_2-pyrroline.

36 *gr* de magnésium ont été dissous dans un mélange de 750 *cc* d'éther avec 190 *gr* de chlorure de benzyle. Après quelques jours de repos, le produit réactionnel a été décomposé par l'eau, additionné de baryte caustique solide, puis distillé jusqu'à plus de réaction alcaline du distillat. Ce dernier a été neutralisé par de l'acide chlorhydrique, les corps neutres, principalement le dibenzyle et le toluène, ont été séparés d'abord, puis épuisés à l'éther, la solution chlorhydrique a été concentrée à faible volume dans le vide. Par addition d'une solution aqueuse de perchlorate de sodium on a précipité le perchlorate de la base organique qu'on a purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Le sel complètement pur fondait de 109 à 110°.

On peut arriver au même résultat si le produit de la réaction entre la méthylpyrrolidone et le chlorure de benzylmagnésium est traité non pas simplement par l'eau mais l'acide perchlorique dilué (pour les quantités ci-dessus on prend 250 *gr* d'acide perchlorique anhydre et 1 *kg* environ de glace). Aussitôt après que l'hydroxyde de magnésium fût entré en solution, le liquide réactionnel se sépare en trois couches: l'éthérée, l'huileuse (cristallisant en peu de temps), l'aqueuse. Les cristaux de la couche huileuse sont essorés et recristallisés dans l'alcool. Leur rendement est d'autant meilleur que l'excès de chlorure de benzyle dans le réactif de Grignard mis en œuvre est plus faible. On obtient des portions ultérieures de perchlorate de Δ_2-pyrroline si on distille les parties huileuses, additionnées d'un excès de solution de soude carbonatée, dans un courant de vapeur. Dans cette opération, la méthylbenzylpyrroline est seule à distiller, tandis que les bases à poids moléculaire élevé restent dans le ballon distillatoire. Le distillat est transformé en perchlorate de la façon indiquée plus haut.

Analyse:

Substance: 0·1257 *gr*, 8·835 *mgr*; $AgCl$ 0·0662 *gr*,
N_2 0·407 *cc* (19·5°, 730 *mm*).

$C_{12}H_{16}O_4NCl$ (273·6): Calculé Cl 13·0%, N 5·1%.
Trouvé Cl 13·0%, N 5·2%.

Du perchlorate on a mis en liberté la base. Séchée et distillée dans le vide, elle passait à 155° (non corr.) sous 10 *mm* de mercure.

Analyse:

Substance: 0·1480 *gr*, 9·724 *mgr*; CO_2 0·4507 *gr*, H_2O 0·1181 *gr*,
N_2 0·711 *cc* (23°, 742 *mm*).

$C_{12}H_{15}N$ (173·1): Calculé C 83·2%, H 8·7%, N 8·1%.
Trouvé C 83·1%, H 8·9%, N 8·2%.

Réduction électrolytique de la 1-méthyl-2-benzyl-Δ_2-pyrroline.

Elle s'est effectuée avec beaucoup de netteté, sans produits secondaires, et a fourni la 1-méthyl-2-benzylpyrrolidine distillant à 113·4° (corr.) sous 10 *mm* de mercure.

Analyse:

Substance: 0·1936 *gr*, 14·962 *mgr*; CO_2 0·5820 *gr*, H_2O 0·1730 *gr*,
N_2 1·044 *cc* (23°, 754·5 *mm*).

$C_{12}H_{17}N$ (175·1 : Calculé C 82·2%, H 9·8%, N 8·0%.
Trouvé C 82·1%, H 10·0%, N 8·0%.

Le *chloroplatinate de méthylbenzylpyrrolidine* fondait entre 183 et 184° (chauffage rapide), quelques degrés plus haut, il se décomposait. Le mélange de ce produit avec le chloroplatinate de la base préparée par réduction de la pyrrolone respective n'amène aucune dépression du point de fusion.

Analyse:

Substance: 15·204 *mgr*, *Pt* 3·943 *mgr*.

$C_{24}H_{32}N_2Cl_6Pt$ (756·2): Calculé Pt 25·8%.
Trouvé Pt 25·9%.

Le *picrate* s'obtient en mélangeant la base avec une solution aqueuse d'acide picrique et en recristallisant le produit dans l'alcool dilué. Il fond à 144° et ne montre aucune dépression du point de fusion en mélange avec le picrate préparé antérieurement.

Institut de Chimie organique
à l'École Polytechnique tchèque de Prague
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

[1] *Collection* 1929, I, 119, 334.
[2] *Collection* 1932, IV, 181.
[3] *Ber.* 1900, *33*, 2230.
[4] *Monatsh.* 1929, *50*, 349.
[5] *Ber.* 1898, *31*, 280.
[6] *Ber.* 1910, *43*, 2047.
[7] *Collection* 1930, II, 531.

SUR UN NOUVEL ANHYDROGALACTOSE

par F. VALENTIN.

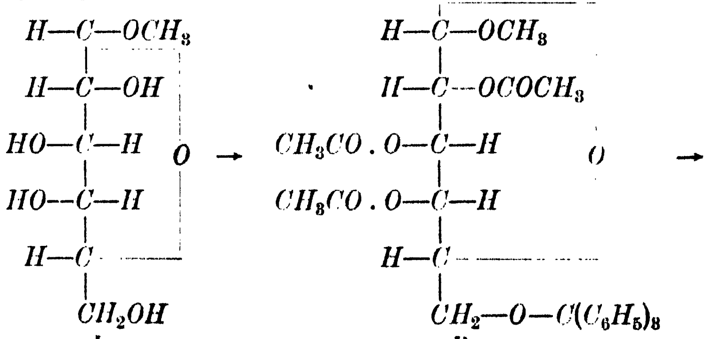
Parmi les dérivés anhydriques du galactose on ne rencontre dans la littérature que le β-galactosane et l'α-galactosane 1) qui, à la façon du glucosane et du lévoglucosane, prennent naissance dans la distillation à température élevée sous un vide avancé. Ces dérivés galactosiques sont caractérisés l'un et l'autre par l'instabilité de l'anneau formé ultérieurement, tandis que leur anneau oxyde d'amylène primitif est relativement stable.

Dans le présent travail, j'ajoute aux deux anhydrides de galactose connus un troisième, à savoir le 3.6-anhydrogalactose, qui présente de l'intérêt par la manière juste contraire dont se comportent ces anneaux: celui qui s'est formé ultérieurement est en effet d'une stabilité considérable, alors que l'anneau primitif se montre labile.

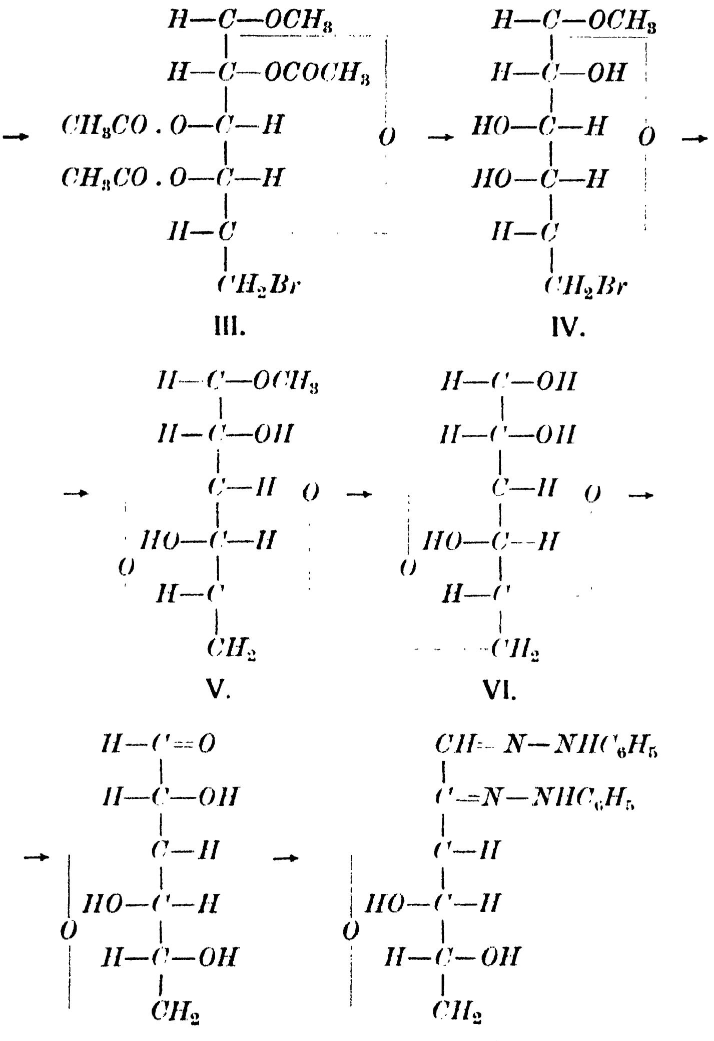
Mon 3.6-anhydrogalactose est un analogue du 3.6-anhydroglucose préparé dans le temps par E. Fischer et K. Zach. 2) Il se forme le plus facilement à partir de la 6-bromhydrine d'α-méthylgalactoside sous l'action à chaud d'une solution de baryte caustique concentrée avec détachement du méthyle glucosidique par hydrolyse au moyen d'un acide minéral très étendu.

La possibilité de préparer le 3.6-anhydrogalactose repose sur la facilité avec laquelle se laisse isoler la dite 6-bromhydrine d'α-méthylgalactoside qui, à son tour, est devenue d'un accès facile grâce à la méthode de tritylation due à B. Helferich. 3)

Voici le schéma illustrant les réactions qui m'ont conduit au 3.6-anhydrogalactose.



I. II.



III. IV. V. VI. VII. VIII.

Mon produit de départ était l'α-méthylgalactoside (I). J'ai réussi à perfectionner sa préparation en diminuant la durée de réaction et en simplifiant l'élimination de l'acide halogènehydrique, ce qui fit monter les rendements d'une manière considérable. J'y reviendrai d'ailleurs dans la partie expérimentale de ce mémoire. — L'α-méthylgalactoside a été transformé, en une seule opération, en 2.3.4-triacétyl-6-trityl-α-méthylgalactoside (II), et cela par action, en solution pyridique anhydre, de chlorure de trityle d'abord et, au bout d'un certain temps, de la quantité nécessaire d'anhydride acétique. Le 2.3.4-triacétyl-6-trityl-α-méthylgalactoside m'a donné, également en une seule opération, la 6-bromhydrine d'α méthylgalactoside (IV).

En effet, si on ajoute du pentabromure de phosphore à une solution dans le bromure d'éthylène du corps initial, il se forme la 6-bromhydrine de 2.3.4-triacétyl-α-méthylgalactoside (III) qu'on n'a pas besoin d'isoler mais qu'on peut désacétyler directement par l'ammoniaque méthylalcoolique suivant le procédé Zemplén. Chauffée avec de l'eau de baryte, l'α-méthylgalactoside-6 bromhydrine perd aisément l'acide bromhydrique en donnant le 3.6-anhydro-α-méthylgalactoside (V). L'hydrolyse de ce dernier au moyen d'acide sulfurique à 1°/₀, qui a lieu très rapidement et de façon complète, a enfin fourni le 3.6-anhydrogalactose (VI) il est vrai jusqu'ici seulement à l'état amorphe. Il a été analysé à l'état de sa phénylosazone qui se forme aisément et qu'on peut facilement purifier par cristallisation.

Voyons maintenant les raisons qui me font admettre dans mon anhydrogalactose l'anneau oxydique 3.6 plutôt que les autres anneaux qu'on ne saurait exclure a priori:

Le détachement d'acide bromhydrique peut se faire de deux façons, avec formation soit d'une liaison éthylénique, soit d'un anneau oxydique. La première possibilité est écartée par le fait que l'hexose formé devrait fixer les halogènes par addition, ce que je n'ai point observé avec mon anhydrogalactose. Il ne reste donc que la seconde éventualité, c'est-à-dire la fermeture de la chaîne avec formation d'un hétérocycle oxydique. Théoriquement, le carbone numéro 6 pourrait engendrer un tel hétérocycle avec participation respective des carbones 4, 3, 2 et 1, le carbone 5 étant hors de cause puisqu'il prend part à l'anneau pyranique préexistant dans la molécule.

La clôture entre les carbones 6 et 4 n'est guère possible pour des raisons stériques, c'est-à-dire à cause de la tension des valences, qui serait très forte. On ne peut pas non plus admettre un anneau 2.6, car dans ce cas l'anhydrogalactose ne donnerait pas d'osazone, ce qu'il fait effectivement et avec beaucoup de facilité. Enfin, l'anneau oxydique entre les carbones 1 et 6 se trouve exclu par le fait que l'anhydrogalactose réduit la liqueur cupropotassique, ce qu'il ne pourrait faire s'il avait une structure analogue à celle du lévoglucosane.

Il ne reste donc qu'à admettre un cycle 3.6-oxydique qui est le plus vraisemblable de tous et concorde à la fois avec les postulats stériques et les caractères chimiques du corps. C'est d'ailleurs un fait connu depuis longtemps que les cycles à cinq chaînons prennent naissance avec beaucoup de facilité et sont caractérisés par un manque presque complet de tension.

D'autre part, des raisons stéréochimiques, qu'on peut illustrer aisément au moyen d'un modèle, m'obligent à supposer que l'existence d'un anneau d'éther interne en 3.6 affaiblit l'anneau primitif semi-acétalique en 1.5, de sorte que celui-ci montre une tendance plus ou moins prononcée à s'ouvrir en engendrant la forme aldéhydique libre. Cette manière de voir est attestée par l'observation d'E. Fischer que le 3.6-anhydroglucose colore, à la façon des aldéhydes, le réactif de Schiff déjà au bout de quelques minutes. Or, la propriété de recolorer le réactif fuchsine-sulfureux est beaucoup plus éclatante chez le 3.6-anhydrogalactose, car la coloration apparaît déjà dans 3 ou 4 secondes. D'autre part, si l'on est obligé de supposer que la mutarotation des sucres se fait avec ouverture de l'anneau pyranique et nouvelle clôture lors de laquelle l'hydrogène au carbone 1 est dévié par ce dernier de la position α en β ou inversement, les anhydrohexoses, également pour des raisons stéréochimiques, ne devraient pas montrer de mutarotation de cette espèce. A mieux dire, si dans le système bicyclique 3.6—1.5 d'un anhydrohexose l'anneau pyranique 1.5 s'ouvre, il ne doit se refermer que difficilement.

Malgré cela, il y a deux possibilités: ou bien l'anneau pyranique 1.5 ne subit pas de rupture et la mutarotation ne se présente pas, ce qui est le cas de l'anhydroglucose de Fischer, ou bien le dit anneau s'ouvre, ce qui amène un changement de la rotation; c'est le cas du 3.6-anhydrogalactose qui en effet montre le phénomène de la mutarotation. D'après nos considérations, cette dernière n'aboutirait pas à un état d'équilibre entre les formes α et β, mais à celui entre un système bicyclique de pouvoir rotatoire constant et la forme aldéhydique (VII), parce que la formation de l'anneau 1.5-pyranique de l'anhydrogalactose n'a plus lieu en solution aqueuse. — Pour épuiser toutes les possibilités, je pourrais signaler la dernière, suivant laquelle l'un et l'autre anneaux de l'anhydrogalactose seraient furanoïdes. Toutefois, cette dernière supposition est en contradiction manifeste avec la doctrine stéréochimique. En effet, dans ce cas l'anhydrogalactose aurait un squelette analogue à celui d'un trans-[0, 3, 3]-bicyclooctane qui cependant n'est pas possible. En d'autres termes, l'anhydrogalactose ne saurait constituer un 3.6-anhydrogalactofuranose mais soit un 3.6-anhydrogalactopyranose à faible tension répondant à celle du cycle de la tropane, soit un véritable sucre-aldéhyde. Si dans une réaction chimique le 3.6-anhydrogalactofuranose prenait naissance, il devrait posséder un squelette semblable à celui du cis [0, 3, 3]-bicyclooctane, possible celui-ci, ce qui exigerait toutefois forcément un déplacement de l'oxyhydryle du côté gauche du carbone 4 à son côté droit, à la manière de la transposition de Walden. Or, de cette manière là, le galactose deviendrait du glucose. Disons tout de suite qu'une pareille transformation n'a point été observée jusqu'à présent in vitro.

Il est intéressant de noter que, par contre, le 3.6-anhydroglucofuranose n'est pas seulement possible, mais est caractérisé par une tension beaucoup moindre que celle du 3.6-anhydroglucopyranose; c'est précisément le cas du cis-[0, 3, 3]-bicyclooctane possible et mentionné plus haut. Il a d'ailleurs été préparé par H. Ohle, L. Vargha et H. Erbach,4) et, de plus, dans un travail ultérieur de H. Ohle et G. Euler il a été démontré expérimentalement que l'anhydroglucose d'E. Fischer doit être un 3.6-anhydroglucofuranose.

De cette manière, mes considérations sur le 3.6-anhydrogalactose sont corroborées au moins indirectement et par analogie.

Mes recherches sur le 3.6-anhydrogalactose et ses diverses transformations chimiques sont poursuivies, et je ne manquerai pas d'en rendre compte prochainement.

Partie expérimentale.

α-Méthylgalactoside.

Pour préparer ce produit, je n'ai suivi ni les indications d'E. Fischer et L. Beensch6) ni le procédé modifié de F. Micheel et O. Littmann,7) mais je procédais ainsi qu'il suit: 87 *gr* de galactose ont été dissous, au bain-marie et à reflux, dans 465 *gr* d'alcool méthylique sec renfermant 0·25$^0/_0$ de HCl. Dans la solution refroidie on a fait passer, en refroidissant le vase, en tout 65 *gr* de gaz chlorhydrique, de sorte que le mélange réactionnel en renfermait 14$^0/_0$ en poids. Le tout a été abandonné pendant la nuit à l'abri de l'humidité. Au lendemain, le liquide ne réduisait plus la liqueur cupropotassique. Pour éliminer l'acide chlorhydrique, deux voies ont été suivies:

I.) Le procédé employé à notre laboratoire8) pour écarter l'acide bromhydrique formé dans l'oxydation des sucres au brome consiste à le faire agir avec l'oxyde cuivreux. J'ai appliqué cette méthode à l'élimination de l'acide chlorhydrique et j'y ai obtenu, en général, d'excellents résultats. Dans la solution méthylalcoolique on introduit, par petites portions, de la pâte de Cu_2O jusqu'à plus de réaction, ce qui se traduit par la coloration rouge caractéristique du précipité primitivement violet brun. On filtre alors et l'on additionne le filtrat de 50 *gr* de $Ba(OH)_2 . 8\,H_2O$ dissous dans le minimum d'eau bouillante (calculé pour 87 *gr* de galactose). On agite fortement la solution chaude et on y fait passer un courant de gaz carbonique jusqu'à disparition de l'alcalinité. Le filtrat est incolore et limpide. S'il renferme des traces de Cl', on peut éventuellement les éliminer par traitement successif au Ag_2CO_3 et H_2S, toutefois cette opération n'est pas indispensable étant donné que l'ion Cl' disparaît aussi lors de la cristallisation du produit brut. Après avoir chassé le reste d'alcool méthylique on concentre le liquide aqueux dans le vide et on l'abandonne à la cristallisation lente. Le rendement, le plus souvent de 40%, atteint des fois jusqu'à 50%.

II.) Pour 87 *gr* de galactose et 65 *gr* de HCl on prépare le méthylate de sodium en dissolvant 41 *gr* de sodium métallique dans la quantité nécessaire d'alcool méthylique sec. Dans cette solution on fait couler la solution acide de méthylgalactoside en mince filet et en agitant constamment. Après élimination du chlorure de sodium et suppression de l'alcalinité éventuelle par CO_2 on concentre le tout à la consistance sirupeuse (le mieux dans le vide), puis on ajoute un volume égal d'acétone. Le sirop ne tarde pas à cristalliser. Quant aux traces de Cl', voir la remarque ci-dessus. Le méthylgalactoside brut est recristallisé dans l'eau. Le rendement est ordinairement de 50%, mais, si toutes les opérations sont effectuées rapidement et à une température suffisamment basse, il peut atteindre jusqu'à 60% du rendement théorique.

2.3.4-Triacétyl-6-trityl-α-méthylgalactoside.

175 *gr* d'α-méthylgalactoside monohydraté sont chauffés dans le vide à 112° jusqu'à ce que cesse la formation des petites bulles de vapeur d'eau. Le produit sirupeux ainsi déshydraté est dissous, pendant qu'il est encore chaud, dans 750 *cc* de pyridine sèche, puis additionné de 230 *gr* de chlorure de trityle. La solution est abandonnée pendant 36 heures, à l'abri de l'humidité, à la température du laboratoire. Au bout de ce temps on ajoute, en refroidissant, 300 *gr* (soit un excès de 15%) d'anhydride acétique, puis on laisse reposer le tout pendant 2 jours à la température ordinaire. Si, après cela, on verse le liquide dans 5 litres d'eau froide, il se prend en cristaux au bout de quelques minutes. Le produit brut essoré est recristallisé dans l'alcool méthylique. Le rendement est de 78%.

Le corps pur cristallise en belles aiguilles, bien solubles dans le benzène et l'éther, fusibles de 179 à 181°.

Pouvoir rotatoire. — 1·075 *gr* de substance dissous dans du benzène et ramenés à 20 *cc*, déviaient, dans un tube de 200 *mm* et en employant un polarimètre circulaire, $\alpha = + 6{\cdot}02^0$, d'où $[\alpha]_D = + 56^0$.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2707 *gr*, CO_2 0·6780 *gr*, H_2O 0·1482 *gr*.
$C_{32}H_{34}O_9$: Calculé C 68·30%, H 6·09%.
Trouvé C 68·32%, H 6·12%.

α-Méthylgalactoside-6-bromhydrine.

227 *gr* de 2.3.4-triacétyl-6-trityl-α-méthylgalactoside sont dissous, à température modérée, dans le minimum de bromure d'éthylène sec. D'autre part, on prépare à chaud une solution de 220 *gr* de PBr_5 (soit un excès de 25% environ) dans 750 *cc* de bromure d'éthylène. Lorsqu'on mélange les deux solutions, le liquide réactionnel s'échauffe un peu. On l'abandonne, à l'abri de l'humidité, pendant 2 heures. Puis on chasse le bromure d'éthylène par une distillation rapide dans le vide; le liquide se décolore pendant cette opération. Le résidu est repris dans 1 litre et demi d'éther, lavé 3 fois par l'eau, autant de fois par une solution de $NaHCO_3$, puis séché par Na_2SO_4 anhydre. L'éther est chassé dans le vide, le résidu semi-cristallin est dissous dans la quantité nécessaire d'alcool méthylique sec. La solution obtenue est saturée d'ammoniac en refroidissant, et le tout est abandonné au repos, pendant 24 heures, en vase clos. Après ce temps, l'alcool méthylique, l'ammoniac et tous les autres constituants volatils sont expulsés dans le vide. Le résidu est additionné de 600 *cc* d'eau. L'éther $(C_6H_5)_3\,C{-}OCH_3$ est écarté par filtration, le liquide filtré est décoloré, puis concentré dans le vide, après quoi il se prend en une masse cristalline. Le produit brut est recristallisé dans l'eau. On en obtient ainsi 70 *gr* et le travail des eaux mères donne quelques grammes ultérieurs, de sorte que le rendement dépasse 70%.

La 6-bromhydrine de l'α-méthylgalactoside cristallise aisément en donnant des cristaux magnifiques: dans ses solutions aqueuses concentrées elle sépare de gros cristaux en forme de paquets; dans ses solutions étendues, de larges tablettes atteignant jusqu'à 1 centimètre de longueur. Par sa tendance à cristalliser le produit surpasse même le rhamnose. — Le point de fusion n'est pas net par suite de décomposition. Vers 157° il y a brunissement, à 163°, effervescence et noircissement complet.

Pouvoir rotatoire. — Une solution aqueuse renfermant 1·051 *gr* de substance dans 20 *cc* déviait, dans un tube de 200 *ccm* et au polarimètre circulaire, $\alpha = + 16{\cdot}5^0$, d'où l'on calcule $[\alpha]_D = + 157^0$.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2610 *gr*, CO_2 0·3122 *gr*, H_2O 0·1194 *gr*.
$C_7H_{18}O_5Br$: Calculé C 32·68 $^0/_0$, H 5·09 $^0/_0$.
Trouvé C 32·63 $^0/_0$, H 5·11 $^0/_0$.
Substance: 0·1552 *gr*, $AgBr$ 0·1136 *gr*.
$C_7H_{13}O_5Br$: Calculé Br 31·10 $^0/_0$.
Trouvé Br 31·14 $^0/_0$.

3.6-Anhydro-α-méthylgalactoside.

8 *gr* d'α-méthylgalactoside-6-bromhydrine, dissous à chaud dans la quantité strictement nécessaire d'eau, sont additionnés de 12 *gr* de $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$ également dissous dans le minimum d'eau. Le mélange prend d'abord une coloration jaune vert qui disparaît toutefois dans quelques minutes. Le liquide incolore est maintenu en ébullition, à feu nu et à reflux, pendant 2 heures ultérieures, sans qu'il change de couleur. A chaud, il est débarrassé de son $Ba^{\cdot\cdot}$ par CO_2, puis du $Br^{\cdot}$ au moyen de Ag_2CO_3. Sans éliminer l'ion $Ag^{\cdot}$ le filtrat est abandonné à l'évaporation lente à la température du laboratoire. Le produit (anhydrométhylgalactoside) se sépare en longues aiguilles. Le tout est repris dans l'acétate de méthyle additionné du $^1/_4$ de son volume d'alcool méthylique et filtré, ce qui enlève au produit les impuretés argentiques. Après écartement du solvant, le produit est recristallisé dans l'acétate d'éthyle, ce qui fournit le 3.6-anhydro-α-méthylgalactoside pur avec un rendement presque théorique.

Le corps cristallise magnifiquement dans l'acétate d'éthyle, il fond entre 141 et 142°. Vis-à-vis des acides minéraux, même très étendus, il se montre extrêmement sensible, de sorte qu'on ne doit pas le concentrer en solution aqueuse, pas même en présence d'hydrogène sulfuré. Même dans ce cas-là il devient réducteur vis-à-vis de la liqueur cupropotassique, ce qui est indice d'une hydrolyse. Quand on l'a préservé de tout contact avec les acides, il se comporte en véritable glucoside, c'est-à-dire ne réduit point la liqueur cupropotassique. Dans l'eau et dans l'alcool il est bien soluble.

Pouvoir rotatoire. — Solution aqueuse renfermant exactement 1 gramme de substance dans 20 *cc*; tube de 200 *ccm*, polarimètre circulaire: $\alpha = +8{\cdot}24^0$, d'où $[\alpha]_D = +82{\cdot}4^0$.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2184 *gr*, CO_2 0·3818 *gr*, H_2O 0·1354 *gr*.
$C_7H_{12}O_5$: Calculé C 47·70 $^0/_0$, H 6·87 $^0/_0$.
Trouvé C 47·69 $^0/_0$, H 6·93 $^0/_0$.

3.6-Anhydrogalactose.

Dans une des préparations du 3.6-anhydro-α-méthylgalactoside suivant le procédé décrit plus haut (à partir de 7·5 *gr* de bromhydrine), après que l'ion $Ag^{\cdot}$ eût été éliminé par l'hydrogène sulfuré, on constata que le sirop résultant de cette opération n'avait aucune tendance à cristalliser et réduisait énergiquement la liqueur cupropotassique. Cela mettait en évidence qu'il y avait eu hydrolyse du 3.6-anhydrométhylgalactoside sous l'action des produits d'oxydation acides de l'hydrogène sulfuré. C'est pourquoi le sirop a été dissous dans de l'eau (28 *cc*) et additionné de la quantité nécessaire d'acide sulfurique à 50°/$_0$ pour obtenir une solution à 1°/$_0$ de H_2SO_4. Le tout a été chauffé dans un bain-marie bouillant. Au bout d'une heure, le liquide incolore au début prenait rapidement une teinte jaune jusqu'à brune. L'acidité a été immédiatement supprimée par addition de carbonate de baryum, le filtrat a été décoloré, puis concentré, dans le vide, à la consistance d'un sirop. Celui-ci a été repris dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'alcool méthylique, ce qui lui a enlevé le reste des cendres. La solution a d'abord été abandonnée à l'évaporation lente à l'air libre, ce qui a donné l'anhydrogalactose à l'état d'un sirop ne montrant aucune tendance à cristalliser. Par un séjour ultérieur dans le vide sulfurique le produit s'est transformé en une matière vitreuse, pratiquement incolore (3 *gr*). Je supposais d'abord que le produit était éventuellement souillé de galactose libre ou de galactoside incomplètement hydrolysé, mais les essais faits dans cette direction n'ont pas vérifié cette supposition.

Le 3.6-anhydrogalactose n'est précipité ni par la phénylhydrazine ni par la méthylphénylhydrazine: ses hydrazones sont sans doute trop solubles dans l'eau.

Il sera intéressant de voir si l'acide carboxylique répondant à cet anhydrogalactose donnera ou non une lactone.

Mutarotation du 3.6-anhydrogalactose.

0·968 *gr* de produit vitreux obtenu par dessiccation dans le vide sulfurique, pratiquement sec, ont été dissous dans l'eau et ramenés à 20 *cc*. En employant un tube de 100 *mm* et un polarimètre circulaire les valeurs suivantes d'α et $[\alpha]_D$ ont été trouvées dans les intervalles de temps signalés:

Temps après la dissolution	α	$[\alpha]_D$
9·5 minutes	$+ 3{\cdot}64^0$	$+ 37{\cdot}6^0$
14·5 »	$3{\cdot}60^0$	$37{\cdot}1^0$
20 »	$3{\cdot}50^0$	$36{\cdot}2^0$
41 »	$3{\cdot}36^0$	$34{\cdot}7^0$
63 »	$3{\cdot}22^0$	$33{\cdot}2^0$
98 »	$3{\cdot}04^0$	$31{\cdot}4^0$
150 »	$2{\cdot}88^0$	$29{\cdot}7^0$
215 »	$2{\cdot}76^0$	$28{\cdot}5^0$
∞ »	$2{\cdot}64^0$	$27{\cdot}2^0$

L'allure de la diminution du pouvoir rotatoire répond à une réaction monomoléculaire. En se servant de la formule

$$K = \frac{1}{t_n} \, ln \, \frac{\alpha_0 - A}{\alpha_n - A},$$

dans laquelle α_0 désigne le pouvoir rotatoire initial

α_n » » » » après un temps t_n

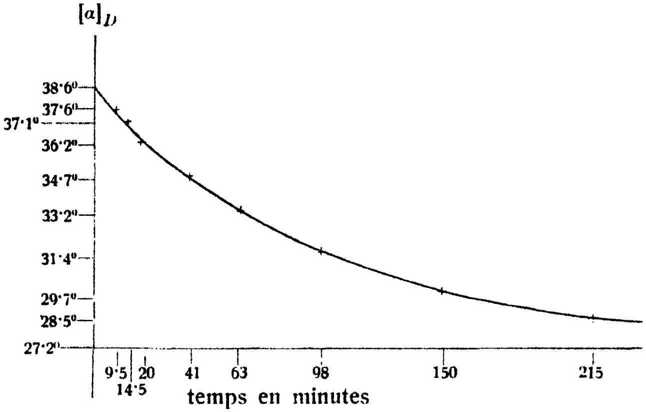
A » » » final

t_n » l'intervalle de temps, en minutes, écoulé depuis la dissolution,

on peut déterminer α_0 en employant $K = 4{\cdot}43 \,.\, 10^{-3}$ et les logarithmes décimaux. Voici les résultats numériques:

K	t_n	α_n	α_0
$4{\cdot}43 \,.\, 10^{-3}$	9·5 minutes	$+ 37{\cdot}6^0$	$+ 38{\cdot}65^0$
$4{\cdot}43 \,.\, 10^{-3}$	14·5 »	$37{\cdot}1^0$	$38{\cdot}67^0$
$4{\cdot}43 \,.\, 10^{-3}$	20 »	$36{\cdot}2^0$	$38{\cdot}23^0$
$4{\cdot}43 \,.\, 10^{-3}$	41 »	$34{\cdot}7^0$	$38{\cdot}59^0$
$4{\cdot}43 \,.\, 10^{-3}$	63 »	$33{\cdot}2^0$	$38{\cdot}61^0$
$4{\cdot}43 \,.\, 10^{-3}$	98 »	$31{\cdot}4^0$	$38{\cdot}61^0$
$4{\cdot}43 \,.\, 10^{-3}$	150 »	$29{\cdot}7^0$	$38{\cdot}74^0$
$4{\cdot}43 \,.\, 10^{-3}$	215 »	$28{\cdot}5^0$	$38{\cdot}85^0$

La moyenne arithmétique des valeurs ci-dessus donne $\alpha_0 = + 38{\cdot}6^0$. L'extrapolation graphique conduit, ainsi qu'on le voit sur la courbe ci-jointe, à la même valeur.



Phénylosazone du 3.6-anhydrogalactose.

1 *gr* de sirop sec immobile d'anhydrogalactose a été dissous dans 10 *cc* d'eau, additionné de 2 *gr* de phénylhydrazine et de quelques gouttes d'acide acétique. La solution, plongée dans l'eau bouillante, y a été maintenue jusqu'à ce qu'elle eût commencé à changer de couleur, ce qui eut lieu au bout de 10 minutes environ. Le liquide a aussitôt été refroidi, après quoi il sépara de fines aiguilles jaunes, caractéristiques des osazones. L'osazone brute a été recristallisée dans l'alcool méthylique dilué, puis lavée à l'éther. Le rendement était très satisfaisant.

La phénylosazone du 3.6-anhydrogalactose se dissout bien dans les alcools méthylique et éthylique, peu dans l'éther. Elle fond à 215° avec décomposition.

Pouvoir rotatoire. — 0·2318 *gr* de substance dans 25 *cc* de solution méthylalcoolique, tube de 100 *mm*, saccharimètre Frič. Déviation $\alpha = +1·3°$, d'où $[\alpha]_D = +48·2°$. Notons que pour la phénylosazone du galactose $[\alpha]_D$ est $= \pm 0°$.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1643 *gr*, CO_2 0·3826 *gr*, H_2O 0·0896 *gr*.
$C_{18}H_{20}O_3N_4$: Calculé C 63·50%, H 5·92%.
Trouvé C 63·52%, H 6·07%.

Microdosage d'azote:

Substance: 5·616 *mgr*, N_2 0·827 *cc* (739 *mm*, 26°).
Calculé N 16·47%.
Trouvé N 16·32%.

Institut de Chimie organique
à l'École Polytechnique tchèque de Prague
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

[1]) Pictet et Vogel; *Helv. Chim. Acta 11*, 209 (1928);
Pictet et Vernet; *Helv. Chim. Acta 5*, 444 (1922).
[2]) E. Fischer et K. Zach; *Ber. 45*, 456 (1912).
[3]) B. Helferich, P. E. Speidel et W. Toeldte; *Ber. 56*, 766 (1923).
[4]) H. Ohle, L. Vargha et H. Erlbach; *Ber. 61*, 1211 (1928).
[5]) H. Ohle et E. Euler; *Ber. 63*, 1796 (1930).
[6]) E. Fischer et L. Beensch; *Ber. 29*, 2929 (1896).
[7]) F. Micheel et O. Littmann; *Annalen 466*, 115 (1928).
[8]) E. Votoček et V. Kučerenko; *Collection* II. *1*, 47 (1930).

LIVRES NOUVEAUX.

Chemický slovník polsko-český s částečným zřetelem na mathematiku, fysiku, geometrii a mineralogii (Dictionnaire polonais-tchèque de Chimie, tenant partiellement compte des Mathématiques, de la Physique, de la Géométrie et de la Minéralogie), par Émile Votoček, professeur de Chimie à l'École Polytechnique tchèque de Prague (Prague 1931). Publié par l'Académie tchèque des Sciences et des Arts. Pages XII et 164, 8°.

Pendant des siècles les lettres et la science, tout en se développant, se servaient du latin ou bien de langues d'origine romane. Cependant, peu à peu les tendances des savants des diverses nationalités ont rendu indispensable l'emploi de leurs propres langues. Ce besoin s'est considérablement accrû à l'issue de la guerre mondiale, lorsque ces nationalités se sont affranchies politiquement. Parmi les nombreuses publications internationales ce sont surtout celles destinées à faciliter la collaboration scientifique des nations à langues parentes qui ont une importance particulière.

Le dictionnaire de Chimie polonais-tchèque du professeur Votoček se propose de servir peut-être pas tant la science comme production internationale que surtout la collaboration scientifique des nations tchèque et polonaise. C'est pourquoi le livre du professeur Votoček a été acueilli par la science polonaise non seulement avec une sincère approbation mais avec enthousiasme. L'auteur a pu accomplir son œuvre non seulement animé de l'amour de son pays et de sa science, mais encore guidé par une réelle sympathie pour la nation sœur polonaise dont il connaît bien la langue. En parcourant l'ensemble de plus de dix-sept mille mots on ne saurait trouver la moindre expression qui ne soit reconnue comme expression polonaise correcte.

La richesse de l'ouvrage consiste dans le choix, tant au point de vue quantitatif qu'au point de vue qualitatif, des termes tirés de la meilleure littérature polonaise, avec leur équivalents tchèques. L'auteur a compris dans ces dix-sept mille mots toutes les notions indispensables pour les définitions les plus générales comme pour les plus spéciales. Le dictionnaire, qui rend accessible au lecteur tchèque la littérature chimique polonaise, ne s'applique pas seulement à la chimie et à ses différentes parties, mais aussi aux domaines limitrophes théoriques et, dans une certaine mesure, aussi techniques, comme la physique, la minéralogie, les mathématiques, la technologie etc. Le dictionnaire contient la traduction des principaux termes du domaine de la chimie et des domaines voisins, et en outre une partie dans laquelle se trouvent exposés d'une manière concise les principes de la nomenclature chimique polonaise. Un supplément contient les abbréviations ainsi que l'alphabet polonais.

Pour s'acquitter de sa tâche, le professeur Votoček a dû fournir un très grand travail, il a dû lire et étudier un grand nombre de manuels polonais, parmi les meilleurs traitant les sujets en question; par sélection il a obtenu un ensemble de mots d'emploi courant de la langue polonaise scientifique. Une liste de noms connus de savants des deux nations, citée dans la préface, témoigne à quel point l'auteur a sû s'assurer la collaboration de savants éminents.

Le but du dictionnaire est en premier lieu celui de satisfaire au besoin du lecteur tchèque voulant lire la littérature chimique polonaise; mais il sera non moins utile aux Polonais qui voudront lire les travaux chimiques tchèques. En combinaison avec le dictionnaire tchèque-français du même auteur, le dictionnaire polonais-tchèque présente même indirectement aux savants polonais les avantages d'un dictionnaire polonais-français.

L'ouvrage, publié par l'Académie Tchèque des Sciences et des Arts à Prague, doit être considéré comme un modèle d'édition.

La bienveillance cordiale et la joie avec laquelle nous autres Polonais accueillons la publication de ce dictionnaire, ne nous empêchent cependant pas d'exprimer une certaine jalousie que la science tchèque, sœur de la nôtre, nous ait ici devancés. Nous considérons le dictionnaire polonais-tchèque comme un don magnifique de la science et de la nation tchèques offert à la science et à la nation polonaises, nous l'acceptons avec gratitude et nous sommes sûrs qu'il contribuera à resserrer les liens unissant nos deux nations si proches l'une de l'autre.

Varsovie, 1932. *Prof. Dr. Victor Lampe.*

Vychází měsíčně. — Odpovědní redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský.
Tiskne »Politika« v Praze. — Novinová sazba povolena ředitelstvím pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929.

COLLECTION

DES TRAVAUX CHIMIQUES DE TCHÉCOSLOVAQUIE

OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL COMMUNICATIONS

RÉDIGÉE ET PUBLIÉE PAR
EDITED AND PUBLISHED BY

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ

SOUS LE PATRONAGE DE LA
UNDER THE PATRONAGE OF THE

REGIA
SOCIETAS SCIENTIARUM BOHEMICA

1932

ANNÉE IV YEAR

No. 9—10

SEPTEMBRE-OCTOBRE
SEPTEMBER-OCTOBER

PRAGUE

Tiskárna »Politika«

PUBLICATION MENSUELLE
SUBVENTIONNÉE PAR LE MINISTÈRE
DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE DE LA
RÉPUBLIQUE TCHÉCOSLOVAQUE.

PUBLISHED MONTHLY
WITH THE AID OF THE
BOARD OF EDUCATION OF THE
CZECHOSLOVAK REPUBLIC.

TABLE DES MATIÈRES: – CONTENTS:

B. STEHLÍK: EMIL VOTOČEK. Bibliographie des travaux scientifiques. — Bibliography of scientific communications . . . . p. 377

J. V. DUBSKÝ et A. OKÁČ: Influence du voisinage des groupes amino sur la formation des sels d'α-dioximes (oxalène-diamide-dioxime) . . . . p. 388

F. ČŮTA: Some double salts of cadmium ferricyanide . . p. 400

A. JÍLEK et J. KOŤA: Sur la séparation, au moyen du carbonate de guanidine en milieu tartrique, du titane d'avec l'aluminium et certains éléments de la classe analytique II et III . . . . p. 412

B. STEHLÍK: Volumetric estimation of molybdenum by potentiometric oxidation of the quinque- to the sexivalent state with ceric sulphate or potassium permanganate . . . p. 418

J. VELÍŠEK and A. VAŠÍČEK: Electro-osmosis on a ceramic diaphragm in aqueous solutions of some alkali halides p. 428

M. TOKUOKA: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXVII. — The electro-reduction and estimation of nitrates and nitrites . . . . p. 444

S. LANDA et J. POKORNÝ: Sur la combustion lente du 2-méthyltricosane . . . . p. 456

B. STEHLÍK: Bibliographie des publications chimiques tchécoslovaques: — Bibliography of czechoslovak chemical publications . . . . p. 463

1898 O nitračních poměrech difenylaminu a karbazolu. (On the nitration of diphenylamine and carbazole.) *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1898. (With J. Šebor.)

O karbazolu a některých tetrazobarvivech od něho odvozených. (On the carbazole and some tetrazo-dyes derived from it.) *Č. pro průmysl chem.* 1898, *8*.

Působení černi platinové na diazobenzolchlorid. (Action of platinum black on the diazo-benzene-chloride.) *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1898. (With V. Vaníček.)

O cukrových složkách konvolvulinu, solaninu a jiných glykosidů. *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1898. Über die Zuckerbestandteile einiger Glykoside. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1900, *24*.

Působení hydrazinů na latentní obraz fotografický. *Listy Chem.* 1898, 235. Über das Verhalten der Hydrazine zu dem photographischen Lichtbilde. *Jahrb. Photogr. u. Reproductionstechnik* 1899.

1899 O kyselině arabinové z řepy cukrové. *Věstník Král. Spol. Nauk* 1899. Über die Arabinsäure der Zuckerrübe. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1900, *24*. (Mit J. Šebor.)

Elektrolytická modifikace methody Sandmeyerovy a Gattermannovy. (An electrolytic modification of the Sandmeyer and Gattermann method.) *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1899. (With E. Ženíšek.)

O methylpentose z konvolvulinu. *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1899. Über die Rhodeose, eine Methylpentose aus Convolvulin. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1900, *24*.

1900 O cukerných složkách xanthorhamninu a kvercitrinu. *Rozpr. Č. Akad.* 1900, 9. Die Zuckerbestandteile des Xanthorhamnins und Quercitrins. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1901, *25*. (Mit V. Frič.)

O rhodeose, methylpentose z konvolvulinu. *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1900. Über die Rhodeose, eine Methylpentose aus Convolvulin. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1901, *25*.

Poznámka k fototropii. (A note concerning phototropy.) *Listy Chem.* 1900, 169.

1901 Ke konstituci sacharinů. *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1901. Zur Konstitution der Saccharine. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1902/03 *27*.

O hydroxylderivátech zeleni malachitové. *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1901. Über Hydroxylderivate des Malachitgrüns. *Ber.* 1907, *40*, 406. (Mit J. Jelínek.)

Jednoduché dokazování sirouhliku. (A simple test for carbon disulfide.) *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1901. (With R. Potměšil.)

Sulfonace karbazolu. (Sulfonation of carbazole.) *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1901. (With J. Milbauer.)

O elektrolytické modifikaci methody Sandmeyerovy a Gattermannovy. *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1901. Über eine elektrolytische Modifikation der Methoden von Sandmeyer und Gattermann. *Z. Elektrochem.* 1899, *5*, 485. (Mit J. Šebor.)

1902 O oxydačních produktech rhodeosy. *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1902. Über die Oxydationsprodukte der Rhodeose. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1902/03, *27*.

Příspěvek k rozpoznávání cukrů. *Listy Chem.* 1902. 122. Beiträge zur Unterscheidung der Zuckerarten. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1902/03 *27*.

O cukerných složkách jalapinu a jiných glykosidů rostlinných. *Rozpr. Č. Akad.* 1902, *11*. Über die Zuckerkomponenten des Jalapins und anderer Glykoside. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1902/03, *27*. (Mit R. Vondráček.)

1903 O isorhodeose, druhé methylpentose z konvolvulinu, *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1903. Über die Isorhodeose, die zweite Methylpentose aus Konvolvulin. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1903/4 *28*.

Über die Zuckerkomponenten des Solanins und Convallamarins. *Ber.* 1903, *36*, 4372. (Mit R. Vondráček.)

1904 O t. zv. skammonose. *Listy Chem.* 1905, 166. Über die sogenannte Scammonose. *Ber.* 1904, *37*, 4615. (Mit R. Vondráček.)

O antipodii rhodeosy a fukosy. *Rozpr. Č. Akad.* 1904, *13*. Über Antipoden-Isomerie der Rhodeose und Fucose. *Ber.* 1904, *37*, 3859.

O rozšíření methylpentos v rostlinstvu. (On the occurence of methylpentoses in plants.) *Listy Chem.* 1904, 1. (With V. Veselý.)

O dělení a isolování cukrů ze směsí. I, II. *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1904. Über die Trennung bezw. Isolierung reducierender Zuckerarten mittels aromatischer Hydrazine. I, II. *Ber.* 1904, *37*, 3854; 1905, *38*, 1093. (Mit. R. Vondráček.)

O působení aromatických hydrazinů na hydrazony a osazony. *Rozpr. Č. Akad.* 1904, *13*. Über die gegenseitige Veränderung der Hydrazinreste in Hydrazonen und Osazonen. *Ber.* 1904, *37*, 3848. (Mit R. Vondráček.)

1905 O novém rhamnosidu z ipomea turpethum. (A new rhamnoside from Ipomea turpethum.) *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1905. (With J. Kastner.)

O kvalitativním dokazování volně vázaných skupin methylenových. *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1905. Über den qualitativen Nachweis von lose gebundenen Methylengruppen. *Ber.* 1907, *40*, 410. (Mit V. Veselý.)

O vzájemném vytěsňování skupin cukerných v hydrazonech. *Listy Chem.* 1905. Über die gegenseitige Veränderung der Zuckergruppen in Hydrazonen. *Ber.* 1905, *38*, 1093.

O cukerných složkách glykosidů solaninu, konvallamarinu a skammoninu. *Rozpr. Č. Akad.* 1905, *14*.

O rhodeitu. Příspěvek k poznání konfigurace rhodeosy. *Rozpr. Č. Akad.* 1905, *14*. Über Rhodeit. Beitrag zur Kenntnis der Konfiguration der Rhodeose. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1906, *30*. (Mit J. Bulíř.)

1906 O glykosidech *α*- a *β*-turpetheinu. (On the *α*- and *β*-turpetheine.) *Rozpr. Č. Akad.* 1906, *15*. (With J. Kastner.)

Dokazování siřičitanů vedle sirnatanů a jiných solí sirných. *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1906. Nachweis von schwefligsauren Salzen neben Thiosulfaten und Thionaten. *Ber.* 1907, *40*, 414.

1907 O konfiguraci rhodeosy. *Rozpr. Č. Akad.* 1907. *16*. Über die Konfiguration der Rhodeose. *Ber.* 1910, *43*, 469.

1908 Konfigurace isorhodeosy a její poznávání. (Configuration of the isorhodeose and its determination.) *Rozpr. Č. Akad.* 1908, *17; Ber. Versuchsst. Zuckerind. Böhmen* 1908. (With R. Potměšil.)

O raffinaci anthracenu. (On the refining of anthracene.) *Chem. Listy* 1908, *2*, 131; *Friedlaender 18*, 227. (With V. Veselý.)

Kinetické studie v řadě cukrů. *Rozpr. Č. Akad.* 1908, *17*. Kinetische Studien in der Zuckerreihe. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1910, 34. (Mit H. Němeček.)

Demonstrační pokus pro dissociaci teplem. (A lecture experiment on the dissociation by heat.) *Chem. Listy* 1908, *2*.

O novém druhu isomerie v řadě zelení alkoxymalachitových. *Rozpr. Č. Akad.* 1908, *17*. Über eine neue Art von Isomerie in der Reihe des Oxy- und Alkoxymalachitgrüns. *Ber.* 1909, *42*, 1602. (Mit C. Krauz.)

Příspěvek k seznání furolfloroglucidů. *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1908. Ein Beitrag zur Kenntnis der Furolphloroglucide. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1910, *34*. (Mit C. Krauz.)

1909 O glykosidokyselinách konvolvulinu a složení surové isorhodeosy. *Rozpr. Č. Akad.* 1909, *18*. Über die Glykosidsäuren des Convolvulins und die Zusammensetzung der rohen Isorhodeose. *Ber.* 1910, *43*, 476.

K opravě českého chemického názvosloví. (A contribution to the reform of Czech chemical nomenclature.) *Chem. Listy* 1909, *3*, 8.

1910 Další příspěvky k poznání isomerie zelení alkoxymalachitových. *Rozpr. Č. Akad.* 1910. Synthesen von Alkoxymalachitgrünen mittels Aryl-magnesiumhaloiden. *Ber.* 1913, *46*, 1755. (Mit J. Matějka.)

Poznámka a návrh k nomenklatuře v řadě cukrů. *Rozpr. Č. Akad.* 1910, *19*. Beitrag zur Nomenklatur der Zuckerarten. *Ber.* 1911, *44*, 360.

1911 O epirhodeose. *Rozpr. Č. Akad.* 1911, *20*. Über Epirhodeose. *Ber.* 1911, *44*, 362. (Mit C. Krauz.)

O isorhodeose. *Rozpr. Č. Akad.* 1911, *20*. Über Isorhodeose. *Ber.* 1911, *44*, 819.

O odbourání isorhodeosy. *Rozpr. Č. Akad.* 1911, *20*. Abbau der Isorhodeose. *Ber.* 1911, *44*, 3287. (Mit C. Krauz.)

Jednoduchá zkouška na ketosy. (A simple test for ketoses.) *Chem. Listy* 1911, *5*, 14.

1912 Sur le dosage de la phloroglucine. *VIII. Internat. Congr. Applied Chem.* 1912, *25*. (Avec R. Potměšil.)

1913 O kvantitativním stanovení floroglucinu furolem. *Rozpr. Č. Akad.* 1913, *22*. Über die quantitative Bestimmung von Phloroglucin und Resorcin mittels Furol. *Ber.* 1916, *49*, 2546. (Mit R. Potměšil.)

Kvantitativní určování floroglucinu a resorcinu ve směsích fenolů. *Rozpr. Č. Akad.* 1913, *22*. Über die quantitative Bestimmung von Phloroglucin und Resorcin mittels Furols. *Ber.* 1916, *49*, 1185. (Mit R. Potměšil.)

Další výzkum derivátů zeleni malachitové. *Rozpr. Č. Akad.* 1913, *22*. Weitere Untersuchungen über Alkoxyderivate des Malachitgrüns. *Ber.* 1913, *46*, 1760. (Mit J. Köhler.)

Jednoduché reagens k dokazování drti dřevní v papíru. *Chem. listy* 1913, *7*, 244. Einfaches Reagens für den Nachweis von Holzschliff in Papier. *Chem.-Ztg.* 1913, 897.

Další příspěvky k chemii methylpentos. I. Stanovení rhamnosy vedle jiných cukrů, zvláště methylpentos. *Rozpr. Č. Akad.* 1913, *22*. Sur le dosage du rhamnose en présence d'autres méthylpentoses. *Bull. Soc. chim.* 1914. (Avec. R. Potměšil.)

Další příspěvky k chemii methylpentos. II. O fucitu, redukční zplodině cukru fukosy. *Rozpr. Č. Akad.* 1913, *22*. Über Fucit. *Ber.* 1913, *46*, 3653. (Mit. R. Potměšil.)

1914 O štěpení racemických cukrů opticky činným amylmerkaptanem a o některých nových merkaptalech. *Rozpr. Č. Akad.* 1914, *23*. Über die Spaltung racemischer Zuckerarten mittels optischaktiven Amylmercaptans und über einige neue Mercaptale. *Ber.* 1914, *47*, 1515. (Mit V. Veselý.)

O Grignardově reakci u aromatických polyhalogenderivátů. *Věstník sj. č. přírodozpytců a lékařů* 1914. Über die Grignard'sche Reaktion bei aromatischen Polyhalogenderivaten. *Ber.* 1914, *47*, 1219. (Mit J. Köhler.)

1915 O nitraci halogenacylovaných anilinů. *Rozpr. Č. Akad.* 1915, *24*. Über die Nitrierung halogen-acylierter Aniline. *Ber.* 1915, *48*, 1002. (Mit J. Burda.)

Synthetické výzkumy s acetylnitrily kyselin cukerných. (Synthetic investigations with acetylnitriles of sugar acides.) *Chem. listy* 1915, *9*, 1.

O epifukose. *Chem. listy* 1915, *9*, 121. Über Epifukose. *Ber.* 1915, *48*, 658. (Mit J. Červený.)

Oximace rhodeosy a fukosy. (Oximation of rhodeose and fucose.) *Rozpr. Č. Akad.* 1915, *24*.

O fukose resp. fukosanu ve fucus virsoides. *Rozpr. Č. Akad.* 1915, *24*. Über Fukose resp. Fukosan in Fucus virsoides. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1916—17, *41*. (Mit B. Röhlich.)

Oxydace mannitu kysličníky dusíku. *Rozpr. Č. Akad.* 1915, *24*. Oxydation des Mannits mit nitrosen Dämpfen. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1919, *43*. (Mit C. Krauz.)

O působení Braunova dihydrazinu v některé methylpentosy. *Rozpr. Č. Akad.* 1915, *24*. Über die Einwirkung von Braun'schem Dihydrazin auf einige Methylpentosen. *Z. Zuckerind. Böhmen* 1919, *43*.

O novém způsobu titrace iontu chlorového rtuťnatým. (On a new mode of titrating the chloride ion with the mercuric ion.) *Rozpr. Č. Akad.* 1915, *24.*

1916 Nový způsob titrace iontů Cl', Br', CN' a $Hg^{\cdot\cdot}$. *Rozpr. Č. Akad.* 1916, *25.* Über ein neues Titrierverfahren für Cl', Br', CN' und $Hg^{\cdot\cdot}$. *Chem.-Ztg.* 1918.

1917 O nové rychlé methodě k určování chloru v moči. *Čas. č. lékařů* 1917. Rasche Methode zur Bestimmung von Chlor im Harne. *Chem.-Ztg.* 1918.

Oxydace cukrů peroxydem vodíku a kyselinou dusíkovou. (Oxidation of sugars with hydrogen peroxide and nitrous acid.) *Rozpr. Č. Akad.* 1917, *26.* (With J. Červený.)

Vážkové stanovení mědi nitroprussidem sodnatým a dělení mědi od rtuti. *Rozpr. Č. Akad.* 1917, *26.* Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Kupfers mittels Natriumnitroprussids und die Trennung des Kupfers von Quecksilber. *Chem.-Ztg.* 1918. (Mit J. Pazourek.)

Über einige Derivate der Rhodeose. (Abbau der Rhodeose.) *Ber.* 1917, *50,* 35.

1918 O cukerných složkách některých našich lišejníků. *Rozpr. Č. Akad.* 1918, *27.* Sur les composants sucrés de quelques lichens. *Bull. Soc. chim.* 1926, *39,* 258. (Avec J. Burda.)

1921 Sur une nouvelle forme de la galactose-méthylphénylhydrazone. *Bull. Soc. chim.* 1921, *29,* 406.

Sur les polyoses des betteraves pourries. *Bull. Soc chim.* 1921, *29,* 409.

1922 Titrace iontu rtuťnatého chloridovým a její upotřebení k analyse rumělky i organických sloučenin rtuti. *Rozpr. Č. Akad.* 1922, *31.* Sur le titrage de l'ion mercurique ($Hg^{\cdot\cdot}$) par l'ion chlore (Cl') et son application à l'analyse du cinabre et des dérivés organiques du mercure. *Bull. Soc. chim.* 1923, *33,* 110. (Avec L. Kašpárek.)

Zjednodušená methoda k stanovení chloru v organických sloučeninách. (A simplified method for estimating chlorine in organic compounds.) *Chem. listy* 1922, *16,* 248.

Studie o halogenisovaných hydrazinech aromatických. I. O skutečném a domnělém 3.4-dibromfenylhydrazinu. *Rozpr. Č. Akad.* 1922, *31.* Étude sur les hydrazines aromatiques halogénées. I. Sur la dibromo-3.4-phénylhydrazine vraie et la prétendue

dibromo-3.4-phénylhydrazine de M. Meyer. *Bull. Soc. chim.* 1923, *33*, 918. (Avec P. Jírů.)

1923 Studie o halogenhydrazinech aromatických. II. 2.4-dibromfenylhydrazin a jeho cukerné deriváty. *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1923. (S V. Ettlem.) Sur la dibromo-2.4-phénylhydrazine, les trois iodophénylhydrazines et leurs combinaisons aldéhydiques et cétoniques. III. *Bull. Soc. chim.* 1926, *39*, 278. (Avec V. Ettel et B. Koppová.)

1924 O 2.3-, 2.5-, 2.6- a 3.5-dibromfenylhydrazinech, *p*-brommethylfenylhydrazinu a jejich derivátech s aldehydy a ketony. *Věstník Král. Č. Spol. Nauk* 1924; *Chem. listy* 1928, *22*, 217. Étude des hydrazines aromatiques halogénées. II. Sur les dibromophénylhydrazines 2.3, 2.5, 2.6, 3.5, la *p*-bromométhylphénylhydrazine et leurs combinaisons avec les aldéhydes et les cétones. *Bull. Soc. chim.* 1924, *35*, 868. (Avec R. Lukeš.)

1925 Sur l'oxydation des sucres-alcools au point de vue stéréochimique. *Rec. trav. chim.* 1925, *44*, 345. (Avec R. Lukeš.)

1926 Optický protinožec přirozené rhamnosy. *Chem. listy* 1927, *21*, 7. L'inverse optique du rhamnose naturel. *Compt. rend.* 1926, 183. (Avec F. Valentin.)

1927 Oxydace kyselin methylpentonových kyselinou dusitou a redukční zplodiny 5-ketorhamnolaktonu. *Rozpr. Č. Akad.* 1927, *36*.

L'oxydation des acides méthylpentoniques par l'acide azoteux, et les produits de réduction de la lactone 5-cétorhamnonique. *Bull. Soc. chim.* 1928, *43*, 1328.

K poznání methylpentos ve způsobě methylfuralu. *Chem. listy* 1927, *21*, 231. A propos de la recherche des méthylpentoses à l'état de méthylfurfurol. *Collection* 1929, *1*, 516. (Avec F. Rác.)

O trećoj šećernoj sastavini glikozida skamonina. *Arhiv za Hemiju* 1927. Sur le troisième composant sucré de la scammonine. *Collection* 1929, *1*, 606. (Avec F. Valentin.)

O isorhodeitu, redukční zplodině cukru isorhodeosy. *Rozpr. Č. Akad.* 1927, *36*. Sur l'isorhodéite, produit de réduction de l'isorhodéose. *Bull. Soc. chim.* 1928, *43*, 216. (Avec F. Valentin.)

O epirhamnitu, redukční zplodině cukru epirhamnosy. *Rozpr. Č. Akad.* 1927, *36*. Sur l'épirhamnite, produit de réduction de l'épirhamnose. *Bull. Soc. chim.* 1928, *43*, 220. (Avec J. Mikšić.)

O konstituci cukru chinovosy. *Rozpr. Č. Akad.* 1927, *36*. Sur la constitution du quinovose. *Collection* 1929, *1*, 234.

1928 Dějiny methylpentos a nynější stav jejich chemie. *Chem. listy* 1928, *22*, 54, 74. L'histoire des méthylpentoses et l'état actuel de leur Chimie. (Conférence faite devant la Société Chimique de France le 20 mai 1927.) *Bull. Soc. chim.* 1928, 43, 1.

Merkurimetrické stanovení iontu CN' samotného i vedle Cl'. *Rozpr. Č. Akad.* 1928, *37*. Études mercurimétriques. Dosage titrimétrique de l'ion CN'. *Collection* 1929, *1*, 165. (Avec J. Kotrba.)

1929 O totožnosti E. Fischerovy chinovosy s *d*-glukomethylosou (isorhodeosou). *Rozpr. Č. Akad.* 1929, *38*. Sur l'identité du quinovose avec le *d*-glucométhylose (isorhodeose). *Collection* 1929, *1*, 239. (Avec F. Rác.)

O kyselině rhamnokonvolvulové. *Rozpr. Č. Akad.* 1929 *38*. Sur l'acide rhamnoconvolvulique. *Collection* 1929, *1*, 47. (Avec F. Valentin.)

Sur une nouvelle formation de l'acide 5-cétorhamonique et sur quelques dérivés servant à son identification. *Annales de la Soc. Espñ. de Fís. y Química* 1929, *37*, 494. (Avec S. Malachta.)

Sur les dérivés de la 2.4-dichlorophénylhydrazine, de la 2.4.6-trichlorophénylhydrazine et de la 2-chloro-4-nitrophénylhydrazine avec les aldéhydes et cétones, notamment les sucres. *Collection* 1929, *1*, 346. (Avec L. Rys.)

O kyselině 3.12-dihydroxypalmitové, složce kyseliny rhamnokonvolvulové. *Rozpr. Č. Akad.* 1929, *38*. Sur l'acide 3.12-dioxypalmitique, composant de l'acide rhamnoconvolvulique. *Collection* 1929, *1*, 55. (Avec V. Prelog.)

O novém přechodu z řady cukrů k derivátům furanovým a hydrofuranovým. *Rozpr. Č. Akad.* 1929, *38*. Sur un nouveau passage de la série des sucres aux dérivés furaniques ou hydrofuraniques. *Collection* 1929, *1*, 449. (Avec S. Malachta.)

1930 Studie v řadě fukosy (l-galaktomethylosy) a epifukosy (l-talomethylosy). *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *39*. Études dans la série du fucose (l-galactométhylose et de l'épifucose (l-talométhylose). *Collection* 1930, *2*, 47. (Avec V. Kučerenko.)

Studie v řadě rhodeosy (d-galaktomethylosy) a epirhodeosy (d-talomethylosy). *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *39*. Études dans la série du rhodéose (d-galactométhylose) et de l'épirhodéose (d-talométhylose). *Collection* 1930, *2*, 36. (Avec F. Valentin.)

Studie v řadě rhamnosy (mannomethylosy). *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *39*. Études dans la série du rhamnose (mannométhylose). *Collection* 1930, *2*, 402. (Avec F. Valentin et F. Rác.)

Sur le saccharinose et le saccharinohexose. *Collection* 1930, *2*, 158.

Études synthétiques dans la série des méthyloses. *Collection* 1931, *3*, 265. (Avec S. Malachta.)

1931 Iz hemije šećernih hidrazona i osazona. *Arhiv za Hemiju* 1931, *4*, 155. Observations variées sur les hydrazones et osazones sucrées. *Collection* 1931, *3*, 432. (Avec F. Valentin.)

Sur le pouvoir rotatoire de certaines hydrazones sucrées en relation avec la structure stéréochimique au carbone α. *Collection* 1931, *3*, 250. (Avec F. Valentin et O. Leminger.)

1932 Sur la constitution de l'acide méthoxysylvane-carbonique dérivé de l'acide 5-cétorhamnonique. *Collection* 1932, *4*, 87. (Avec S. Malachta.)

Sur l'acide 6-cétorhamnohexonique. *Collection* 1932, *4*, 225. (Avec S. Malachta.)

Sur la β-phénoéthylhydrazine. *Collection* 1932, *4*, 271. (Avec O. Leminger.)

Notices phytochimiques. I. Sur les glucides de la gomme de Viscaria vulgaris (Lychnis Viscaria L.). *Collection* 1932, *4*, 282. (Avec F. Valentin.)

Livres. Books.

1899 Cvičení v chemii organické. I. část. Řada mastná. 1. vyd. (Laboratory exercises in organic chemistry. Part I. Fatty series. 1st Ed.) 106 pp.

1901 Cvičení v chemii organické. II. část. Řada aromatická. (Laboratory exercises in organic chemistry. Part II. Aromatic series.) 110 pp.

1902 A. Reychler: Chemie fysikálná. Překlad z frančiny. (Physical chemistry by A. Reychler. A translation from French into Czech.) 351 pp.

Anorganická chemie. I. vyd. (Inorganic chemistry. 1st Ed.) 563 pp. (With K. Preis.)

1906 Příruční slovník chemicko-technický (německo-český, francouzsko-český a česko-německo-francouzský). [An abridged chemico-technical dictionary (German-Czech, French-Czech and Czech-German-French).] 122 pp. (With B. Šetlík.)

1909 Cvičení v chemii organické. 2. vyd. (Laboratory exercises in organic chemistry. 2nd Ed.) 256 pp.

1912 Chemie organická. Řada mastná. (Organic chemistry. Fatty series.) 554 pp.

1914 Chemie organická. Řada sloučenin cyklických. (Organic chemistry. Cyclic compounds.) 600 pp.

1918 Slovník sloučenin anorganických dle názvosloví sjezdového, zavedeného officielně roku 1918. Dvě vydání. (A dictionary of inorganic compounds according to the new nomenclature czech accepted officialy in 1918. Two Editions.) 32 pp.

Anorganická chemie. 2. vyd. (Inorganic chemistry. 2nd Ed.) 630 pp. (With K. Preis.)

1922 Chemie anorganická. 1. vyd. (Inorganic chemistry. 1st Ed.) 992 pp.

1924 Česko-francouzský slovník terminologický a fraseologický pro chemii, fysiku a vědy příbuzné. (A Czech-French terminological and phraseological dictionary for chemistry, physics and allied sciences.) 553 pp.

1925 Chemie anorganická. 2. vyd. (Inorganic chemistry. 2nd Ed.) 989 pp.

1927 Chemie organická. Řada mastná. 2. vyd (Organic chemistry. Fatty series 2nd Ed.) 687 pp.

1930 Chemie organická. Řada sloučenin cyklických. 2. vyd. (Organic chemistry. Cyclic compounds. 2nd Ed.) 760 pp.

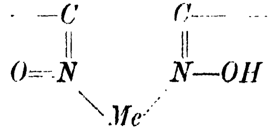
1931 Chemický slovník polsko-český s částečným zřetelem na mathematiku, fysiku, geometrii a mineralogii. (Dictionnaire polonais-tchèque de Chimie tenant partiellement compte des Mathématiques, de la Physique, de la Géométrie et de la Minéralogie.) Pages XII et 164.

INFLUENCE DU VOISINAGE DES GROUPES AMINO SUR LA FORMATION DES SELS D'α-DIOXIMES (OXALÈNE-DIAMIDE-DIOXIME)

par J. V. DUBSKÝ et A. OKÁČ.

Les vues sur la constitution des sels d'α-dioximes divergent d'une manière considérable.1) 2) Ce sont notamment les caractères spécifiques des sels de nickel, de cuivre bivalent, de cobalt et de fer trivalent, constituant la base d'importantes méthodes analytiques, pour lesquels il est difficile de donner une interprétation appuyée sur la constitution. D'une façon générale, on admet que le radical α-dioxime présente, grâce à son groupement atomique, un rapport spécifique vis-à-vis de certains métaux. Cette supposition est uniquement la conséquence de l'expérience acquise par de nombreux faits mais ne touche pas les causes et n'explique pas pourquoi certains sels possèdent des propriétés spécifiques et d'autres pas. Voilà pourquoi le problème des sels d'α-oximes ne cesse de faire l'objet de nouvelles études qui, dans l'avenir, peuvent seules conduire à sa solution complète.

Suivant la formulation de Pfeiffer et Richarz 2) nous supposons que lors de la formation des sels complexes internes l'un et l'autre groupe oxime de la même molécule se comportent différemment. L'un de ces groupes tient lieu de fonction acide, l'autre de fonction basique:

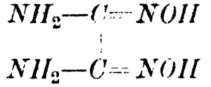


I. sel complexe interne.

Jusqu'à présent, seul l'ammoniacate nickelé d'oxalène-diuramide-dioxime, de la composition duquel les auteurs 3) s'étonnent eux-mêmes, paraît s'écarter de cette règle.

La fonction basique de l'un et l'autre groupes oxime se manifeste simultanément chez les composés du type $Me(H_2D)_2X_2$ 4) déjà étudié par de nombreux auteurs[5]); ce sont le plus souvent des corps peu stables, qui se décomposent déjà au contact de l'eau ou de l'humidité. E. Thilo[6]) a montré, dans un intéressant travail que pour la diméthylglyoxime la stabilité des sels du type $Me(H_2D)_2Cl_2$ diminue dans la suite $Co \rightarrow Ni \rightarrow Cu$ de manière telle qu'on n'arrive pas du tout à préparer des sels cuivriques.

L'oxalène-diamide-dioxime



$$\begin{array}{l} NH_2{-}C{=}NOH \\ \quad\;\;\, | \\ NH_2{-}C{=}NOH \end{array}$$

(ou OxH_2)

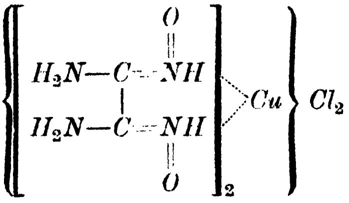
offre, grâce à ses groupes amino au voisinage des groupes oxime, toute une série de possibilités de formation de sels. En outre, une importante question se pose ici, celle de savoir jusqu'à quel degré les groupes amino voisins peuvent prendre le rôle de la fonction basique des groupes oxime ou, éventuellement, la supprimer. Čugajev et Surenjans[7]) ont préparé déjà un sel de nickel complexe interne $Ni(HOx)_2 . 2\,H_2O$ répondant au caractère oximique, et des sels du type $[Ni(OxH_2)_3]X_2$ répondant à la nature aminée de l'oxalène-diamide-dioxime. Entre les deux types il existe un état d'équilibre déterminé avant tout par la masse active de l'eau, respectivement des ions OH' et $H^{\cdot}$:

$$[Ni(OxH_2)_3]Cl_2 + 2\,H_2O \underset{\text{acide}}{\overset{\text{base}}{\rightleftarrows}} Ni(HOx)_2 . 2\,H_2O + 2\,HCl + OxH_2 .$$

Outre les composés du type $Ni(OxH_2)_3X_2$, qu'on peut aussi désigner comme étant des sels hexammine, il existe un sel tétrammine qui se forme directement à partir du sel complexe interne de couleur orangée. Nous avons préparé le chlorure et le sulfate de ce type. Ils sont, eux aussi, stables en solutions acides et séparent le sel complexe interne quand on les neutralise ou alcalinise. On peut exprimer ce simple état d'équilibre par le schéma:

$$[Ni(OxH_2)_2]Cl_2 + 2\,H_2O \underset{\text{acide}}{\overset{\text{base}}{\rightleftarrows}} Ni(HOx)_2 . 2\,H_2O + 2\,HCl$$

Parmi les sels cuivriques, outre le sel complexe interne de couleur jaune brun et de composition $Cu(OxH)_2 . 2\,H_2O$, le composé le plus stable est le sel tétrammine $Cu(OxH_2)_2Cl_2$ aisément soluble dans l'eau. A la différence du sel analogue de diméthylglyoxime mais qui n'existe pas, le dit sel peut être préparé très facilement en solution aqueuse. C'est ce qui démontre, comme aussi son mode de préparation et ses propriétés, que ce sel ne saurait être un composé labile

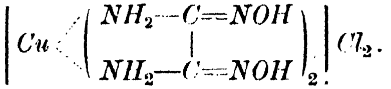


$$\left\{\left[\begin{array}{c} O \\ \| \\ H_2N-C-NH \\ | \\ H_2N-C-NH \\ \| \\ O \end{array}\right]_2 \!\!> Cu\right\} Cl_2$$

(II)

mais bien un dérivé tétrammine vrai qu'on doit formuler comme suit:

$(H_2OxCuOxH_2)Cl_2$,



$$\left[Cu \left(\begin{array}{c} NH_2-C=NOH \\ | \\ NH_2-C=NOH \end{array} \right)_2 \right] Cl_2 .$$

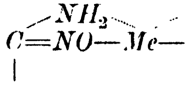
(III)

Dans ce cas-là, la fonction basique des groupes oxime se trouve presque entièrement paralysée par les groupes amino, plus basiques ceux-ci. Cela confirme pleinement les vues de Čugajev et Surenjans (l. c.) sur la constitution des sels analogues de nickel, tous dérivés polyamminés. — Outre le chlorure nous avons préparé l'azotate. Le sulfate s'est révélé être un composé plus complexe dont la constitution reste, pour le moment, obscure.

Outre le sel tétrammine on peut préparer sans peine le sel diammine $Cu(OxH_2)_1Cl_2$. Bien qu'il soit moins stable que le sel tétrammine (car en solutions faiblement acides il se dédouble aisément en séparant le sel tétrammine), il est d'un accès facile et se montre tout à fait stable à l'état solide. La forme cristalline différencie également les deux sels.

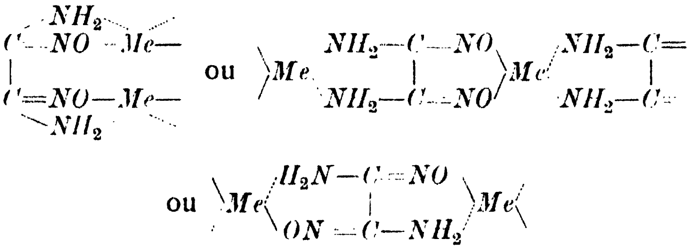
Pour dissoudre complètement une molécule de sel complexe interne I $OxHMeHOx.2H_2O$, il faut pratiquement au moins quatre mols d'acide chlorhydrique, bien que le produit formé ne renferme que deux atomes de chlore. Cela est encore en désaccord avec l'état d'équilibre cité plus haut suivant lequel un faible excès d'acide au-delà de 2 mols devrait déterminer un déplacement de l'équilibre de droite à gauche (formation de II). La chose est probablement liée à une transformation plus compliquée de la molécule que ne l'est une simple addition. Il faut en effet que les molécules d'oxime se tournent vers l'atome central par leurs groupes amino (formation de III). Nous nous l'expliquons de la manière que voici: L'acide chlorhydrique se fixe d'abord sur les quatre groupes amino de la molécule, et c'est seulement après cela qu'il y a transposition donnant naissance au composé ammine $Me(OxH_2)_2X_2$. Le produit intermédiaire de cette transformation est il est vrai fort labile, de sorte qu'il nous a été impossible de le saisir.

Le voisinage des groupes amino, fortement basiques, et des groupes oxime exerce donc une certaine influence sur la fonction basique de ces dernières et peut, en milieu acide, déterminer la suppression totale de cette fonction. Si toutes nos suppositions sont justes, cette influence devrait, dans certaines conditions, se manifester aussi lors de la formation des sels complexes internes. Dans ce cas, ce seraient les groupes amino qui supprimeraient complètement la fonction basique des groupes oxime, et les groupes oxime réagiraient l'un et l'autre comme des acides. En d'autres termes, il devrait se former un composé du type amidoxime:



$$\overset{NH_2}{C=NO-Me-}\quad\text{(IV)}$$

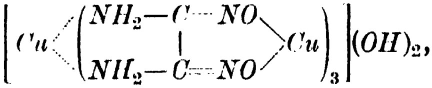
Théoriquement, on prévoit les possibilités suivantes:



Ainsi qu'on le verra dans la partie expérimentale de cette communication, nous avons réussi à préparer un sel basique de composition $3\,CuOx\,.\,Cu(OH)_2\,.\,6\,H_2O$ qu'on obtient aisément en solutions diluées en présence d'une quantité suffisante d'ammoniaque. C'est un corps visqueux, brun foncé jusqu'à noir, dont l'aspect et les propriétés rappellent les sels cuivriques des amidoximes et dont la composition répond constamment au rapport $4\,Cu:3\,Ox$. Par suite de la nature amorphe du corps la purification est un peu difficile, et il n'est point impossible que sa basicité soit due à un certain degré d'hydrolyse. Quant au rapport $4\,Cu:3\,OxH_2$, il ne saurait étonner, étant très fréquent chez les sels basiques du cuivre bivalent.*) Toutes nos tentatives de préparer le sel normal ont échoué, le produit final renfermait toujours 4 Cu pour 12 N (3 Ox). On ne saurait non plus exclure la formulation suivante du sel basique

---

*) Par exemple chez les sels »hexol«.



$$\left[Cu\left(\begin{matrix}NH_2-C\cdots NO\\ |\\ NH_2-C\cdots NO\end{matrix}\right)Cu\right)_3\right](OH)_2,$$

dans laquelle le cuivre ne se trouve lié que par les deux groupes oxime et compris ainsi dans la sphère intérieure, ou encore des formulations plus compliquées. L'établissement exact de la constitution de cet intéressant composé est rendu difficile par le fait que c'est un corps très peu soluble, amorphe, et qu'il subit des transformations au contact des acides. Il faut donc nous borner à constater l'existence du composé $3\,CuOx\,.\,Cu(OH)_2\,.\,6\,H_2O$ dans lequel, suivant les vues habituelles sur la valence, il est nécessaire de supposer une liaison directe des deux groupes oxime avec le métal.

Partie expérimentale.

Oxalène-diamide-dioxime, OxH_2.

Elle a été préparée selon les indications d'E. Fischer (*Ber.* 1889, *22*, 1931) par introduction de dicyanogène dans une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine neutralisée au moyen d'une quantité équivalente de lessive ou d'acétate de sodium. Recristallisée dans l'eau chaude, elle formait des cristaux blancs prismatiques, fusibles à 204° (Fischer indique le point de fusion à 200° environ, F. Tiemann, *Ber.* 1889, *22*, 1936, environ à 195°). Le corps est peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans l'eau chaude. Le dicyanogène employé avait été préparé soit à partir d'un mélange de sulfate de cuivre et de cyanure de potassium, soit par calcination de cyanure mercurique.

$Cu(HOx)_2\,.\,2\,H_2O$ (I).

1·2 *gr* d'oxalène-diamide-dioxime (OxH_2) ont été dissous dans 100 *cc* d'eau chaude, puis, après refroidissement modéré, additionnés, en agitant et goutte à goutte, d'une solution d'ammoniacate cuivrique, préparé avec précaution à partir de 1·2 *gr* de $CuSO_4\,.\,5\,H_2O$. (Rapport moléculaire: 1 Cu : 2 OxH_2.) Il s'est séparé un précipité jaune brun, floconneux, qui a été essoré sans peine, lavé plusieurs fois à l'eau, puis à l'alcool, et séché pendant 3 jours sur une plaque d'argile poreuse. Chauffé en tube capillaire, le produit se décompose vers 200° avec un fort dégagement de gaz.

Il forme une poudre brun clair, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, l'éther, le chloroforme. Dans l'ammoniaque concentrée il se dissout un peu en lui communiquant une coloration bleue, dans la pyridine il n'est que peu soluble et la colore en jaune. Avec les lessives alcalines il donne une solution jaune brun. Avec les acides minéraux on obtient une solution d'un vert intense. Pour dissoudre complètement 1 molécule de sel, il ne suffit pas de 2 mols d'acide chlorhydrique $N/10$ mais 4 mols de cet acide sont nécessaires. Après que 0·5 *gr* eurent été dissous dans 66 *cc* d'acide chlorhydrique $N/10$ (facteur 0·960) ce qui correspond au rapport 4 mols de $HCl : 1\ Cu$, la solution vert foncé, évaporée à l'air, séparait de beaux petits cristaux prismatiques $Cu(OxH_2)_2Cl_2$, un peu souillés de menues écailles de sel monoxime $Cu(OxH_2)_1Cl_2$ et de petits cristaux blancs de chlorhydrate, notamment dans les dernières fractions.

Séché au-dessus de H_2SO_4 concentré, le corps perd 10% de son poids et prend une couleur un peu plus foncée.

Analyse:

Substance: 63·0 *mgr*, perte à 110° 6·9 *mgr*.
$Cu(OxH)_2 . 2\,H_2O$: Calculé (pour $2\,H_2O$) 10·80%.
Trouvé H_2O 10·90%.

Substance: 4·82 *mgr*, N_2*) 1·410 *cc* (18·9°, 739·0 *mm*).
Calculé N 33·56%.
Trouvé N 33·27%.

Substance: 4·138 *mgr*, Cu m. él.**) 0·786 *mgr*.
Calculé Cu 19·05%.
Trouvé Cu 18·99%.

Rapport $Cu : N : H_2O = 1 : 7·95 : 2·03$.

$Cu(OxH_2)_2Cl_2$. (III)

C'est un composé fort stable qui prend aisément naissance lorsqu'un excès d'oxalène-diamide-dioxime agit, en milieu acide, sur le chlorure cuivrique.

a) A une solution de 1·337 *gr* d'oxalène-diamide-dioxime dans 40 *cc* d'eau chaude acidulée par une goute d'acide chlorhydrique, on a ajouté une solution de 0·643 *gr* de $CuCl_2 . 2\,H_2O$ dans 10 *cc* d'eau.

---

*) Tous les dosages d'azote ont été effectués en employant la microméthode de Dubský.

**) m. él. = microélectrolytiquement: après oxydation de l'oxime au moyen de l'eau oxygénée en milieu acide, le cuivre a été séparé par électrolyse en solution ammoniacale. Voir aussi A. Okáč, *Ztsch. f. anal. Chem.* 1932, *88*, 108, 432.

(Rapport moléculaire 1 Cu: 3 OxH_2.) Le liquide réactionnel acquiert aussitôt une couleur vert intense et sépare au lendemain de petits cristaux prismatiques du sel voulu. Les eaux mères finissent par déposer de petits cristaux blancs de chlorhydrate d'oxime.

b) A 0·4 *gr* de $CuCl_2 . 2\,H_2O$ dissous dans 5 *cc* d'eau on a ajouté goutte à goutte une solution chaude de 1·2 *gr* d'OxH_2 dans 20 *cc* d'eau. (Rapport moléculaire 1 Cu: 4 OxH_2.) La solution verte a été acidulée par 5 *cc* d'acide chlorhydrique $N/10$, puis, après refroidissement, débarrassée par filtration d'une faible quantité d'oxime blanche et abandonnée à la cristallisation à l'air. Au bout de quelques jours, il s'est séparé des prismes caractéristiques.

c) Le corps se forme encore par dissolution du sel complexe interne $Cu(OxH)_2 . 2\,H_2O$ dans l'acide chlorhydrique.

Les cristaux prismatiques noirs ont été essorés, lavés par un courant d'eau énergique et séchés sur une plaque poreuse. Ils sont fort stables et présentent des faces cristallines luisantes, très bien développées. Pulvérisés, ils sont de couleur gris violet. Le corps se dissout aisément dans l'eau, surtout à chaud, en donnant une solution verte. La solution aqueuse précipite instantanément avec l'azotate d'argent, devient bleue par un excès d'ammoniaque, claire par les acides 2 N, jaune par l'alcali normal.

Les cristaux se dissolvent un peu dans l'ammoniaque concentrée, très bien dans la pyridine. Séchés entre 100 et 110°, ils ne changent ni de poids ni d'aspect. Chauffés en tube capillaire, le sel se décompose vers 142° avec explosion.

Analyse du corps ayant séjourné 2 jours sur une plaque poreuse:

Substance: 0·0634 *gr*, CuO 13·6 *mgr*,
0·0724 *gr*, $AgCl$ 0·0565 *gr*,
4·485 *mgr*, N_2 1·203 *cc* (20·2°, 742·2 *mm*).

$Cu(OxH_2)_2Cl_2$ (370·6): Calculé Cu 17·15%, Cl 19·14%, N 30·22%.
Trouvé Cu 17·14%, Cl 19·30%, N 30·29%.

Rapport $Cu : Cl : N$ = 1 : 2·01 : 8·02.

$Cu(OxH_2)_2(NO_3)_2$ (p. m. 423·6). (III)

Cet azotate a été préparé de même manière que le chlorure. Il forme de petits cristaux prismatiques noirs, luisants, facilement solubles dans l'eau. Le point de décomposition est vers 128° avec explosion.

Analyse:

Substance: 11·645 *mgr*, Cu (m. él.) 1·76 *mgr.*
3·870 *gr*, N_2 1·130 *cc* (20·5°, 739·5 *mm*).
Calculé Cu 15·01%, N 33·07%.
Trouvé Cu 15·12%, N 33·20%.
Rapport $Cu : N = 1 : 9·97$.

$Cu_x(OxH_2)_y SO_4 . x'$ aq.

La préparation d'un sulfate qui fût analogue au chlorure décrit plus haut n'a pas réussi. Lorsque à une solution de 1 *gr* d'oxalène-diamide-dioxime dans 5 *cc* d'eau chaude, on ajoute une solution de 0·2 *gr* de sulfate cuivrique cristallisé dans 2 *cc* d'eau (rapport moléculaire 1 Cu : 3 OxH_2), on voit se séparer immédiatement des écailles vertes d'un magnifique éclat, peu solubles dans l'eau et dans l'acool. Le corps se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique dilué, et la solution donne un précipité abondant de sulfate de baryum. Les essais de recristalliser le corps dans l'acide sulfurique dilué n'ont pas eu de succès, car il y a décomposition, et l'on obtient un mélange de sulfate de cuivre et d'oxime. Séchées à 100°, les écailles deviennent plus foncées et perdent 8% de leurs poids sans que l'élévation de la température à 110° produise de changement ultérieur. En tube capillaire, les cristaux se décomposent vers 158° avec une faible explosion.

L'analyse dénote un rapport des constituants assez singulier:

$$2\,Cu : 1\,SO_4 : 20\,N : 4\,H_2O$$
$$(5\,OxH_2).$$

(Trouvé: 14·35% de Cu, 10·71% de SO_4, 31·05% de N, 8·05% de H_2O.)
($Cu : SO_4 : N : H_2O = 2·02 : 1 : 19·87 : 4·01$.)

Le sulfate se comporte donc autrement que le chlorure et l'azotate.

$Cu(OxH_2)_1Cl_2$ (p. m. 252·5).

Ce sel prend naissance lorsque à un excès d'une solution de chlorure cuivrique on ajoute une solution d'oxalène-diamide-dioxime. On voit se séparer lentement de menus cristaux vert foncé, nettement différents des prismes observés antérieurement. Le produit se dissout facilement dans l'eau en donnant une solution verte, dans l'alcool et l'acétone il est presque insoluble. Avec l'ammoniaque concentrée il se forme un précipité brun, plus tard une solution bleuâtre.

Dans la pyridine le produit se dissout lentement à froid, plus rapidement à chaud. Les alcalis $N/1$ donnent, après un temps prolongé, une solution jaune brun. Au contact des acides dilués il y a dissolution lente; pour qu'elle soit complète, il faut au moins 2 mols d'acide $N/10$.

Dans cette solution, en présence d'alcool et en prenant certaines précautions, le corps se laisse recristalliser et fournit alors des écailles d'un vert luisant. La solution aqueuse donne avec l'azotate d'argent aussitôt un précipité de chlorure d'argent. Lorsque à une solution aqueuse acidulée par une goutte d'acide azotique on a ajouté la quantité équivalente d'azotate d'argent $N/10$, l'ion chlore s'est précipité quantitativement. Toutefois, le filtrat vert intense n'a pas séparé l'azotate correspondant mais, en se décomposant partiellement, de beaux cristaux de la forme plus stable, répondant par sa composition à l'azotate décrit plus haut $Cu(OxH_2)_2(NO_3)_2$. La réaction s'est accomplie suivant le schéma:

$$2\,Cu(OxH_2)_1Cl_2 + 4\,AgNO_3 = 4\,AgCl + Cu(OxH_2)_2(NO_3)_2 + Cu(NO_3)_2\,.$$

Chauffées à 100 ou 110°, les écailles ne subissent aucun changement de poids ni d'aspect, en tube capillaire elles se décomposent avec explosion vers 169°.

Analyse:

Substance: 0·2246 *gr*, CuO 0·0711 *gr*,
70·8 *mgr*, CuO 22·2 *mgr*,
0·1285 *gr*, $AgCl$ 0·1453 *gr*,
7·033 *mgr*, N_2 1·372 *cc* (20·5°, 742·1 *mm*).

Calculé Cu 25·18%, Cl 28·08%, N 22·18%.
Trouvé Cu 25·29%, Cl 27·98%, N 22·16%.
25·05%,

$$3\,CuOx\,.\,Cu(OH)_2\,.\,6\,H_2O \text{ (p. m. 744·3).}$$

Si des solutions de sels cuivriques sont précipitées par une solution d'oxalène-diamide-dioxime en milieu ammoniacal, on obtient un produit gélatineux, brun foncé, insoluble dans l'eau. Vu la nature amorphe de ce précipité, la purification en est assez pénible. Les valeurs obtenues à l'analyse de divers échantillons se rapprochaient toutes du rapport $1\,Cu : 3\,N : 1^1/_2\,H_2O$. Ce rapport étant très intéressant, nous avons essayé d'isoler le produit à l'état aussi pur que possible:

a) 0·464 *gr* de chlorure cuivrique cristallisé ont été dissous dans 100 *cc* d'eau, puis additionnés, par petites portions, d'une solution de 0·3207 *gr* d'oxalène-diamide-dioxime dans 300 *cc* d'eau chaude (rapport moléculaire $1\,Cu : 1\,OxH_2$). Il s'est formé une solution vert intense à laquelle on ajoutait, goutte à goutte et en agitant constamment, de l'ammoniaque diluée jusqu'à ce que la précipitation eût cessé. Le précipité gélatineux a été essoré, lavé plusieurs fois par de l'eau ammoniacale (de 1 à 2 *cc* de NH_4OH concentrée pour 100 *cc* d'eau), puis par de l'eau chaude, et, enfin, séché pendant 2 jours sur un verre de montre. Il a fini par donner une croûte noire à cassure luisante. Celle-ci a été réduite en fine poudre, lavée à nouveau plusieurs fois à l'eau, puis séchée pendant quinze jours sur une plaque poreuse. Le produit ne renferme pas de chlore.

b) 0·3 *gr* de chlorure $Cu(OxH_2)_1Cl$ décrit plus haut ont été dissous dans l'eau, puis précipités, goutte à goutte et en agitant, par de l'ammoniaque diluée jusqu'à fin de précipitation. Le produit obtenu a été purifié comme dans *a)*. Après lavage, il ne contient pas non plus de chlore.

c) Au lieu du chlorure cuivrique on a employé la quantité équivalente de sulfate, pour le reste on a opéré comme dans *a)*. Le précipité gélatineux est encore plus difficile à purifier, mais à la fin ne renferme pas de SO_4''.

Le produit est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides dilués en donnant une solution verte; l'ammoniaque en régénère le produit initial; si, toutefois, il est en excès, le précipité entre lentement en solution qui se colore en bleu.

Chauffé en tube capillaire, il se décompose vers 196^0 avec une faible explosion.

Analyse:

Substance: 17·91 *mgr*, perte après 5 heures à 110^0 2·60 *mgr*,
17·91 *mgr*, CuO 7·758 *mgr*,
9·786 *mgr*, Cu 3·400 *mgr* (m. él.),
6·514 *mgr*, N_2 1·315 *cc* (22·5^0, 739·0 *mm*),
5·178 *mgr*, N_2 1·026 *cc* (20·7^0, 741·3 *mm*).

Calculé H_2O 14·51$^0/_0$, Cu 34·17$^0/_0$, N 22·57$^0/_0$.
Trouvé H_2O 14·52$^0/_0$, Cu 34·61$^0/_0$, N 22·68$^0/_0$,
34·74$^0/_0$, 22·48$^0/_0$.

Rapport $Cu:N:H_2O$ = 1 : 2·97 : 1·48,
= 1 : 2·94 : 1·47.

En raison de ces rapports atomiques, qui se répètent constamment, de son mode de préparation et de son aspect on peut classer le composé en question à la famille des sels cuivriques d'amidoximes. C'est il est vrai un sel basique, et nous lui attribuons la formule

$3\,Cu(Ox) . Cu(OH)_2 . 6\,H_2O$. Le quatrième atome de cuivre s'y trouve à l'état d'hydroxyde. Afin de constater son degré de liaison à la molécule, la substance analysée a été digérée de nouveau avec de l'ammoniaque concentrée, filtrée et lavée à nouveau. La teneur en cuivre n'a pas diminuée, au contraire, elle a subi une faible augmentation.

Analyse du corps après digestion avec l'ammoniaque concentrée:

Substance: 16·855 *mgr*, perte à 110^0 2·315 *mgr*,
9·938 *mgr*, Cu 3·48 *mgr* (m. él.),
5·200 *mgr*, N_2 1·019 *cc* (20·2^0, 744·2 *mm*).
Trouvé H_2O 13·72$^0/_0$, Cu 35·02$^0/_0$, N 22·34$^0/_0$.

$Ni(OxH_2)_2Cl_2$ (p. m. 367·7). (II)

a) 1·4 *gr* de $Ni(HOx)_2 . 2\,H_2O$ ont été dissous dans 1·6 *cc* d'acide chlorhydrique concentré (rapport moléculaire 1 $Ni : 4\,HCl$). Le sel de nickel entre juste en solution en se colorant en vert bleu. La solution, qui n'a point l'odeur de l'acide chlorhydrique concentré, ne tarde pas à déposer de petits cristaux tabulaires, bleus, qu'on essore, lave rapidement à l'eau et sèche sur une plaque poreuse.

b) 1·8 *gr* de $Ni(OxH)_2 . 2\,H_2O$ ont été digérés avec 2 *cc* d'acide chlorhydrique concentré. Le sel orangé acquiert aussitôt une couleur bleu verdâtre et passe en solution. Après avoir ajouté 30 *cc* d'alcool à 96$^0/_0$ le précipité a été filtré sans tarder, lavé à l'alcool seulement, puis séché sur une plaque poreuse.

Le produit est facilement soluble dans l'eau et les acides, insoluble dans l'alcool, peu soluble dans la pyridine. L'addition d'un alcali ou d'ammoniaque reprécipite le sel complexe interne de couleur orangée. Le chauffage jusqu'à 110^0 ne détermine aucun changement de poids ni d'aspect. Chauffé en tube capillaire, le corps se décompose vers 216^0 avec un fort dégagement de gaz.

La solution aqueuse est bleu violet et donne avec l'azotate d'argent immédiatement un précipité de $AgCl$.

Analyse:

Substance: 0·1017 *gr*, $Ni(HD)_2$ 0·0791 *gr*,
0·2228 *gr*, $Ni(HD)_2$ 0·1731 *gr*,
0·0651 *gr*, NiO 0·0131 *gr*,
0·2228 *gr*, $AgCl$ 0·1699 *gr*,
3·40 *mgr*, N_2 0·897 *cc* (18·0^0, 736 *mm*).
Calculé Ni 15·96$^0/_0$, Cl 19·28$^0/_0$, N 30·48$^0/_0$.
Trouvé Ni 15·81$^0/_0$, Cl 18·87$^0/_0$, N 29·92$^0/_0$.
Rapport: 1 Ni : 1·98 Cl : 7·93 N.

$Ni(OxH_2)_2SO_4 . 4\,H_2O$ (p. m. 462·7).

2·6 *gr* de $Ni(HOx)_2 . 2\,H_2O$ sont dissous dans de l'acide sulfurique dilué. La solution vert foncé sépare une petite quantité d'un précipité bleu clair, cristallin. En comparaison du chlorure décrit plus haut la couleur du précipité est un peu plus intense. Le produit est aisément soluble dans l'eau et les acides étendus, insoluble dans l'alcool, l'acétone, peu soluble dans la pyridine. La solution aqueuse renferme des SO_4'' et régénère avec l'ammoniaque le sel complexe interne initial de couleur orangée. Séché à 100 et à 110^0, il ne perd que la moitié de son eau, en tube capillaire vers 219^0 il se décompose.

Analyse:

Substance: 0·0690 *gr*, NiO 0·0110 *gr*,
0·0891 *gr*, $BaSO_4$ 0·0459 *gr*,
4·43 *mgr*, N_2 0·935 *cc* (19·8^0, 734·8 *mm*),
0·0690 *gr*, perte à 110^0 5·4 *mgr*.

Calculé Ni 12·68$^0/_0$, SO_4 20·75$^0/_0$, N 24·21$^0/_0$, H_2O (pour 2 H_2O) 7·78$^0/_0$.
Trouvé Ni 12·53$^0/_0$, SO_4 21·19$^0/_0$, N 24·31$^0/_0$, H_2O 7·83$^0/_0$.

Institut de Chimie analytique à la Faculté
des Sciences de l'Université Masaryk à Brno
(Tchécoslovaquie).

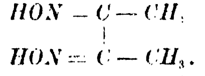
Bibliographie:

1) L. Čugajev: *Ztschrft. f. anorg. Chem. 46*, 168 (1905); M. F. Barker: *Chem. News 130*, 99; J. Meisenheimer: *Ber. 54*, 3206 (1921); *Ber. 57*, 276 (1924).

2) P. Pfeiffer et J. Richarz: *Ber. 61*, 103 (1928).

3) F. Feigl et Ch. Kronwald: *Ztschrft. f. analyt. Chem. 65*, 341 (1925).

4) H_2D = diméthylglyoxime:



$$\begin{matrix} HON - C - CH_3 \\ | \\ HON = C - CH_3 . \end{matrix}$$

5) Pour la très riche bibliographie ainsi que les nouveaux composés de cette série voir la publication: J. V. Dubský et F. Brychta: *Spisy přírodov. fak. v Brně*, No 103.

6) E. Thilo: Dissert. Philosoph. Fak. d. Friedr. Wilh. Univ., Berlin (1925).

7) L. Čugajev a J. Surenjans: *Ber. 40*, 181 (1907).

8) II est un composé d'addition labile; l'atome central se trouve entouré de groupes oxime.

III est un composé d'addition stable; l'atome central est entouré de 4 groupes amino.

SOME DOUBLE SALTS OF CADMIUM FERRICYANIDE

by F. ČŮTA.*)

In an earlier communication [1]) reactions of zinc ferricyanide with alkali chlorides were described which lead — according to analyses — to crystalline bodies of the following empirical formulae:

$Zn_3[Fe(CN)_6]_2 . Rb_3Fe(CN)_6$, anhydrous,

$4\,Zn_3[Fe(CN)_6]_2 . K_3Fe(CN)_6$, with about 36 mol. of water,

$7\,Zn_3[Fe(CN)_6]_2 . (NH_4)_3Fe(CN)_6$ (approximately), with about 78 mol. of water,

$7\,Zn_3[Fe(CN)_6]_2 . Na_3Fe(CN)_6$ (approximately), with about 87 mol. of water.

It can be imagined that salts of this composition are formed by substitution of a certain number of the zinc ions in the space lattice of the hydrated zinc ferricyanide by an equivalent number of alkali metal ions, the zinc ions going into solution. The difference in hydration between both ions causes then a decrease in the number of water molecules bound by the compound.

After the zinc ion had been replaced by rubidium ions in the molecule of zinc ferricyanide the resulting double salt cannot retain in its molecule the water of crystallization, and to explain its formula it can be supposed, that one molecule of rubidium ferricyanide has replaced 12 water molecules of the dodekahydrate of zinc ferricyanide. This assumption is supported also by the formula of the potassium double salt in which 19·07% of water was found after drying above a mixture of the crystallized and the water free preparation (l. c. p. 543), and approximately also by those of the sodium and ammonium double salts, in which 14·3 and 12·6 molecules of water respectively correspond to one molecule of zinc ferricyanide, if 12 molecules of water are taken for each molecule of the alkali ferricyanide. The water content of these two preparations, dried in air only, was determined by difference to 100%.

---

*) Published in Czech *Chem. Listy* 1932, *26*, 525 in the number celebrating the 60th birthday of Professor E. Votoček, on Oct. 5th, 1932.

The interchange of the zinc and alkali ions goes on in a system containing besides the $[Fe(CN)_6]'''$ ions also the anions of the alkali salt used. It was found that zinc ferricyanide does not dissolve in solutions of many salts of alkali metals derived from different acids tried for the reaction in view. The solutions in which zinc ferricyanide dissolves to a greater extent and in which the zinc ion is readily substituted by ions of the alkali metal must always contain an excess of chlorine ions.

According to A. Günther-Schulze[2]) following equilibria exist in a solution of zinc chloride:

$$\begin{aligned} Zn^{\cdot\cdot} + Cl' &\rightleftarrows ZnCl^{\cdot} && (1), \\ ZnCl^{\cdot} + Cl' &\rightleftarrows ZnCl_2 && (2), \\ ZnCl_2 + Cl' &\rightleftarrows ZnCl_3' && (3). \end{aligned}$$

In 0·1 — 0·05-molar solutions the concentration of the ions $ZnCl_3'$ and $ZnCl^{\cdot}$ amounts to about 10% of the whole zinc content. Only after further dilution the ions $ZnCl_3'$ disappear, the ions $ZnCl^{\cdot}$, however, being present even in very dilute solutions.[3])

In more concentrated solutions of readily soluble chlorides the zinc chloride is present in the form of a complex,[4]) and it can be supposed that besides the reactions (1), (2) and (3) also the reaction

$$ZnCl_3' + Cl' \rightleftarrows ZnCl_4'' \qquad (4)$$

is taking place, because a double salt of the composition $2\,KCl\,.\,ZnCl_2$ is known the instability of which in dilute chloride solutions[5]) makes it probable that its formula may be $K_2[ZnCl_4]$.

The dissolution of zinc ferricyanide in solutions of chlorides may thus be represented by the following scheme:

$$\begin{aligned} & Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 9\,Cl' \rightarrow 2\,[Fe(CN)_6]''' + 3\,ZnCl_3' && (5), \\ \text{or}\quad & Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 12\,Cl' \rightarrow 2\,[Fe(CN)_6]''' + 3\,ZnCl_4'' && (6), \end{aligned}$$

which can be explained by the zinc chloride passing, in presence of an excess of chlorine ions, into solution, being a less dissociated substance.

This explanation is supported also by the reaction (5) or (6) being endothermic (the solubility of zinc ferricyanide increases with temperature) and the degree of dissociation of zinc chloride, calculated from conductivity data[6]), falling with increasing temperature.

A rise in temperature increases the amount of $Fe(CN)_6'''$ ions in the solution, but the equilibrium given by equations (1), (2), (3) or (4) does not allow as many zinc ions to remain in the solution as are required by the solubility product of the zinc ferricyanide. The system contains an excess of alkali metal ions which entering the crystal lattice along the zinc and the $Fe(CN)_6'''$ ions cause the separating solid phase to have a different composition to the original zinc ferricyanide. This process, which is very simple for the rubidium ion, can be written schematically thus:

$$Rb^{\cdot} + Zn^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''' \rightarrow RbZnFe(CN)_6.$$

Zinc ferricyanide dissolves to a marked degree also in solutions of alkali sulphates, the substance crystallizing from potassium sulphate solution having an analogous composition to that formed from potassium chloride solutions. The reaction with sulphate ions is possible, because zinc sulphate can also form auto-complexes. Göbel[7]) in recalculating the data of Jones and Getman[8]) supposes with Bredig, that in a zinc sulphate solution an equilibrium exists between the ions $Zn^{\cdot\cdot}$, $Zn(SO_4)_2''$ and the molecules $Zn(SO_4)_2$. The degree of dissociation of this salt, calculated from electric conductivity of its solutions decreases also with increasing temperature.[9])

However, zinc ferricyanide is practically insoluble in solutions of alkali nitrates and perchlorates, because the zinc nitrate is electrolytically highly dissociated, as was shown by measurements of Hosford and Jones[10]) and Howard and Jones.[11]) For this reason zinc ferricyanide dissolves only sparingly in a nitrate solution, the zinc ions formed in the reactions

$$Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \rightleftarrows 3\,Zn^{\cdot\cdot} + 2\,Fe(CN)_6'''$$

not being used up by a secondary reaction, and hence their concentration quickly attaining the value required by the solubility product. Also in this case the degree of dissociation of zinc nitrate, as calculated from conductivity data, shows a decrease with increasing temperature.

It is striking that double salts of zinc nitrate or perchlorate with alkali nitrates or perchlorates are not mentioned in literature, though double salts derived even from the selenic, dithionic, nitrous and other rarer acids, are described. From this it may be followed, that the conditions of stability of the double zinc-alkali nitrates are probably much more restricted than the extensive fields of existence of the double chlorides and sulphates given in literature.

Now, cadmium and mercury are analogous to zinc. The behaviour of cadmium chloride as a typically weak electrolyte points to formation of auto-complex ions in its solutions. According to Günther-Schulze[12]) in more concentrated solutions of this salt the equilibrium

$$CdCl_2 \rightleftarrows CdCl' + Cl'$$

prevails, the ions $CdCl'$ dissociating only on increasing dilution.

Lewis and Linhart[13]) state, that even in dilute solutions the ions of cadmium sulphate form many auto-complexes.

However, no alkali-cadmium double nitrates nor any perchlorates are mentioned in literature.

It may thus be expected that in view of the behaviour of cadmium chloride, cadmium ferricyanide will be also soluble in solutions of alkali chlorides forming similar double salts to zinc ferricyanide. For this reason the reactions described in the earlier communication for zinc ferricyanide were performed also with the cadmium ferricyanide.

Procedure of experiments.

The cadmium ferricyanide, dried in air in a dark room, was dissolved to saturation in solutions of alkali chlorides on a boiling water bath. The hot solution was filtered and left to crystallize freely for several days. The small crystals formed were then separated from the mother liquor and investigated, whether they can be washed without changing their composition and crystal form. According to their behaviour, the way of preparing them for analysis was then decided upon, which is given for each double salt. In instances, where the crystals were separated from a mixture with alkali chlorides, it was found convenient to free them from small amounts of chlorides with 90°/₀ alcohol without changing the composition of the double salt.

In preparing the potassium double salt somewhat different procedure was used, in order to ascertain, how far the composition of the double salt is changed, when it is separated from a medium containing its components in different proportions. Instead of dissolving the cadmium fericyanide in a potassium chloride solution, hot solutions of cadmium chloride and potassium ferricyanide in different stoichiometrical proportions were introduced into a hot solution of potassium chloride of a definite concentration. The cadmium ferricyanide formed by the reaction remained in the solution. On cooling small crystals separated from it, which were isolated, investigated and prepared for analysis.

The substances and their purity.

Cadmium chloride was prepared by dissolving purest Merck's cadmium carbonate in dilute hydrochloric acid the undissolved part being filtered off. The solution was then concentrated to crystallization on a water bath, and the crystals separated on cooling were sucked off. The pure product was dissolved in doubly distilled water and the concentration of this solution determined by a gravimetric estimation of cadmium.

Cadmium ferricyanide was prepared by precipitating a *m*/50-solution of cadmium chloride by the corresponding amount of a *m*/20-solution of potassium ferricyanide added drop by drop under boiling and rapid stirring. The precipitate was washed by decantation with water, until the reaction of chlorine ion disappeared. Then it was sucked off and stored in the moist state in a dark room.

Sodium, potassium and ammonium chlorides were Merck's praeparations pro analysi.

Potassium ferricyanide was prepared by recrystallizing twice a commercial preparation.

The method of analysis.

The double ferricyanides were decomposed by boiling with concentrated sulphuric acid. Cadmium was precipitated by hydrogen sulphide according to Treadwell from a hot acid solution. It was weighed in the form of sulphate into which the sulphide was converted.

To determine the alkali metals cadmium was separated by means of hydrogen sulphide as described above and the iron precipitated with ammonia. The filtrate was evaporated to dryness, the ammonium salts driven off, and the precipitation repeated.

The determination of other elements is described in the earlier paper on zinc ferricyanide.

Preparation of the potassium salt.

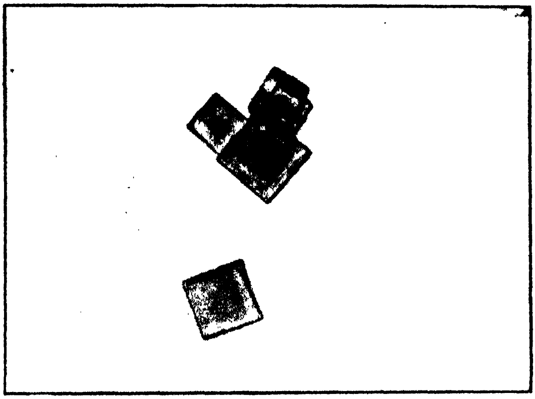
The salt was obtained from a solution of 128 *grs* of potassium chloride in 500 *ccs* of water, where the cadmium chloride and the potassium ferricyanide were present in following molecular proportions:

$$CdCl_2 : K_3Fe(CN)_6 = 1/3 : 1/9,\ 1/3 : 1/3,\ 1/6 : 1.$$

On cooling the solution, rectangular yellow-red plates separated, the edges of which attained in two to three days a length of about

0·75 *cms.* When introduced into pure water they immediately began to grow turbid separating small yellowish flakes, the solution containing then potassium ferricyanide and potassium chloride. In more concentrated solutions of potassium chloride they deliquesced.

The largest crystals of the preparation were picked out from the mother liquor by means of a forceps, dried with filter paper and polished by a fine cloth. Their composition, as ascertained by the analysis given below, was in all three instances of the cadmium chloride to ferricyanide proportions practically identical and did not change even when the plates were recrystallized from a solution saturated with potassium chloride by boiling. (Fig. 1.)



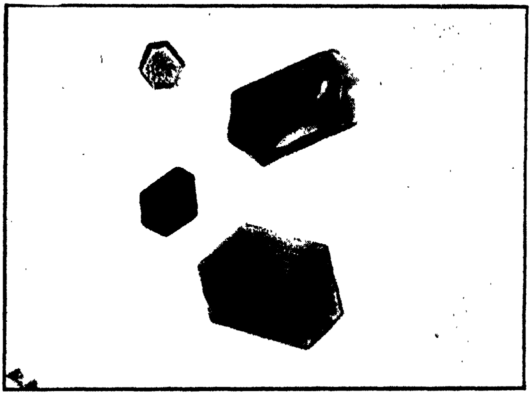
$CdKFe(CN)_6 . 2 KCl . 5 H_2O$

Fig. 1.

Found by analysis:		Theory for $CdKFe(CN)_6 . 2 KCl . 5 H_2O$:
Fe	9·32%	9·26%
Cd	18·81%	18·65%
K	20·07%	19·48%
CN	25·33%	25·89%
Cl	12·23%	11·77%
H_2O	14·50%	14·95%
	100·26%	100·00%

On decomposing with water the described substance separates potassium chloride more quickly than potassium ferricyanide. This is seen from the analysis of a preparation washed with water to disappearance of the reaction of chlorine ion. The yellowish flakes formed contain 11·59% Fe, 2·62% K and 0·11% Cl. The molecular proportion K/Fe which was 3·0 for the original salt decreased by washing to 0·32, from which it folows that all potassium chloride passed over from the crystals into solution, only two thirds of the potassium ferricyanide going with it.

The plates described are not stable. When left in the mother liquor or in air for a longer time they disintegrate into microscopic blood-red crystals of octahedral shape. Their composition is also independent of the composition of the system from which they were formed. They are stable in water even at its boiling point and only sparingly soluble. In preparing them for analysis they were decanted with water to disappearance of the reaction of chlorine ion, dried with filter paper, and left in air till the attainment of constant weight. Their analysis gave the following result: (Fig. 2.)



$CdKFe(CN)_6$

Fig. 2.

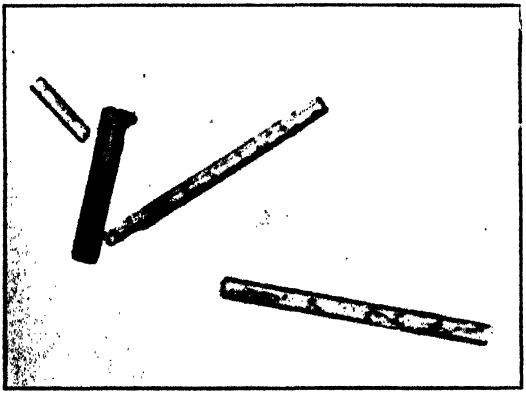
	Found:	Theory for $CdKFe(CN)_6$:
Fe	15·22%	15·36%
Cd	31·05%	30·94%
K	10·77%	10·75%
CN	42·54%	42·95%
Cl	0·07%	0·00%
H_2O	0·14%	0·00%
	99·79%	100·00%

In calculating the formula water and chlorine were neglected because of their very small and fluctuating amount.

Preparation of the ammonium salt.

In dissolving cadmium ferricyanide in hot solutions of ammonium chloride two products are formed, according to whether the solution of ammonium chloride was saturated at a higher temperature or not entirely saturated at room temperature.

In the first instance small prisms of a double salt are formed besides ammonium chloride, deliquescing in ammonium chloride solutions and disintegrating with water into impure cadmium ferricyanide and ammonium chloride and ferricyanide. In order to ascertain the composition of this double salt, the largest prisms of it were picked out of the mixture with ammonium chloride, dried between filter papers, polished and weighed. Their analysis gave the following result:



$CdNH_4Fe(CN)_6 . 2\,NH_4Cl . 1{\cdot}5\,H_2O$

Fig. 3.

	Found:	Theory for $Cd(NH_4)Fe(CN)_6 . 2\,NH_4Cl . 1{\cdot}5\,H_2O$:
Fe	11·36%	11·74%
Cd	23·99%	23·59%
NH_4	11·30%	11·36%
CN	32·32%	32·77%
Cl	15·61%	14·88%
H_2O	5·60%	5·66%
	100·18%	100·00%

These crystals do not change their composition or form with time.

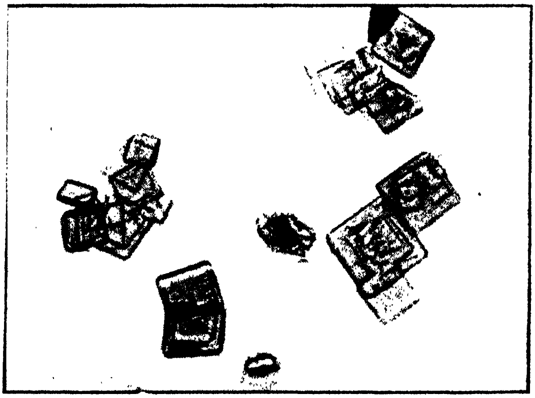
In the second instance microscopical yellow plates are formed which are stable in contact with water. They were washed with the solution of ammonium chloride used for dissolving the ferricyanide, and then with water to disappearance of the reaction of chlorine ions. On analysis the substance dried in air to constant weight showed the following composition:

	Found :	Theory for $Cd_4(NH_4)[Fe(CN)_6]_3 . NH_4Cl . 13 H_2O$:
Fe	12·31 %	12·04 %
Cd	32·27 %	32·30 %
NH_4	2·85 %	2·60 %
Cl	3·10 %	2·55 %
CN	33·35 %	33·66 %
H_2O	16·50 %	16·85 %
	100·38 %	100·00 %

The crystals are only slightly soluble in water, either boiling or at room temperature, being apparently not decomposed by it.

Preparation of the lithium salt.

66 *grs* of cadmium ferricyanide were dissolved on a boiling water bath in 400 *ccs* of a solution containing 72 *grs* of lithium chloride.



$LiCd_4[Fe(CN)_6]_3 . 16 H_2O$

Fig. 4.

From the filtered reaction mixture tabular microscopic crystals of a reddish colour and rectangular shape separated after about 24 hours. They were freed from the mother liquor, washed with water to disappearance of the chlorine ion reaction, and left in air until they attained constant weight. Their analysis gave the following result: (Fig. 4.)

	Found:	Theory for $LiCd_4[Fe(CN)_6]_3 . 16\,H_2O$:
Fe	11·99%	12·13%
Cd	32·17%	32·56%
Li	0·65%	0·50%
CN	33·97%	33·92%
Cl	0·06%	0·00%
H_2O	20·99%	20·89%
	99·83%	100·00%

The crystals described are stable in air und have not changed their form throughout two years. They are rather insoluble in water at room temperature as well as at its boiling point, lithium ferricyanide not being given off by them even after fifteen minutes boiling.

Besides this solid phase still another kind of crystals is formed from solutions of cadmium ferricyanide in lithium chloride solutions which, however, the author did not succeed in isolating.

Preparation of the sodium salt.

42 *grs* of cadmium ferricyanide were dissolved in 600 *ccs* of a saturated solution of sodium chloride, 50 *ccs* of hot water were added (to prevent separation of sodium chloride on cooling) and the whole filtered. After cooling, microscopic crystals of cubic shape, stable in water, were slowly formed. They were separated from the mother liquor, washed with water to disappearance of the reaction of chlorine ions and left in air until they attained constant weight. When analyzed they showed the following composition:

	Found:	Theory for $Na_2Cd_5[Fe(CN)_6]_4 . 20\,H_2O$:
Fe	12·27%	12·30%
Cd	31·56%	30·94%
Na	2·52%	2·53%
CN	33·95%	34·39%
Cl	0·50%	0·00%
H_2O	19·65%	19·84%
	100·45%	100·00%

The crystals are difficultly soluble in cold as well as in hot water, and are apparently not attacked by it to any appreciable degree. They are separated also from solutions saturated with sodium chloride when hot.

Discussion of results.

As is seen from the empirical formulae of the substances isolated, cadmium ferricyanide reacts with alkali chloride solutions in a manner analogous to zinc ferricyanide, giving, however, a greater number of double salts the components of which show simple multiple proportions. In distinction to the corresponding reaction of the zinc salt, with cadmium ferricyanide, in the instances of potassium and ammonium as the second positive ion, the alkali chloride also enters the molecule of the double salt. Because the dissolution of cadmium ferricyanide in chlorides as well as in nitrates is quite analogous to the behaviour of zinc ferricyanide, it can be assumed that the explanation given above for the zinc salt is valid also for the cadmium salt.

It may be remarked that the substances analyzed were not entirely pure which can affect the suitability of the proposed formulae. However, no ordinary solvent could be found in which the substances described would dissolve without decomposition and from which they could be thus recrystallized. Some of them are soluble in water which, however, radically changes their composition. For this reason it was sometimes impossible even to wash the crystals with water, the substance being contaminated with mother liquor remaining in internal fissures and on the surface.

The existence of the compounds

$$CdKFe(CN)_6, \quad CdKFe(CN)_6 . 2\,KCl . 5\,H_2O$$

and $Cd(NH_4)Fe(CN)_6 . 2\,NH_4Cl . 1{\cdot}5\,H_2O$

seems to be fairly certain in view of their formal simplicity. They have also a characteristic crystal form, as seen on the photographs.

But also the substances for which less simple formulae have been assumed, as $LiCd_4[Fe(CN)_6]_3 . 16\,H_2O$, $Na_2Cd_5[Fe(CN)_6]_4 . 20\,H_2O$, $(NH_4)Cd_4[Fe(CN)_6]_3 . NH_4Cl . 13\,H_2O$, are definitely crystalline and are by no means mere physical mixtures. Only a more detailed study of these substances can show, whether they are real double salts or solid solutions in which the stoichiometrical proportions found would be quite accidental.

Summary.

The dissolution of zinc and cadmium ferricyanides in alkali chloride solutions is explained by assuming that the less dissociated zinc and cadmium chlorides, made free by the reaction, are bound in the solution in the form of a complex with the chloride.

Double salts of cadmium ferricyanide with alkali chlorides are described which are formed in dissolving cadmium ferricyanide in hot concentrated solutions of the chlorides, the crystallization taking place under slow cooling. Their composition is given by following approximate formulae:

$$CdKFe(CN)_6\,,$$
$$CdKFe(CN)_6\,.\,2\,KCl\,.\,5\,H_2O\,,$$
$$CdNH_4Fe(CN)_6\,.\,2\,NH_4Cl\,.\,1{\cdot}5\,H_2O\,,$$
$$LiCd_4[Fe(CN)_6]_3\,.\,16\,H_2O\,,$$
$$Na_2Cd_5[Fe(CN)_6]_4\,.\,20\,H_2O\,,$$
$$NH_4Cd_4[Fe(CN)_6]_3\,.\,NH_4Cl\,.\,13\,H_2O\,.$$

The behaviour of these salts towards water is also described.

The author is indebted to Mr. J. Čadek for kindly making the micro-photographs.

Institute of Analytical Chemistry II.
of the Faculty of Chemico-Technological Engineering
in the České vysoké učení technické, Prague.

Literature.

1) F. Čůta: *Collection* 1929, *1*, 538.
2) A. Günther-Schulze: *Z. Elektrochem.* 1922, *28*, 387.
3) C. Drucker: *Ibid.* 1912, *18*, 236 and 1913, *19*, 797.
4) St. Labedzinski: *Ibid.* 1904, *10*, 78.
5) F. Ephraim: *Z. anorg. Chem.* 1908, *59*, 56.
6) F. H. Getman and V. L. Gibbons: *Amer. Chem. J.* 1912, *48*, 127.
7) J. B. Göbel: *Z. physikal. Chem.* 1913, *81*, 304.
8) H. C. Jones and F. H. Getman: *Z. physikal. Chem.* 1904, *49*, 418.
9) H. C. Jones and A. P. West: *Amer. Chem. J.* 1905, *34*, 400 and 1910, *44*, 530,
10) H. H. Hosford and H. C. Jones: *Ibid.* 1911, *46*, 254.
11) S. F. Howard and H. C. Jones: *Ibid.* 1912, *48*, 519.
12) A. Günther-Schulze: *Z. Elektrochem.* 1922, *28*, 387.
13) G. N. Lewis and G. A. Linhart: *J. Amer. Chem. Soc.* 1919, *41*, 1951.

SUR LA SÉPARATION, AU MOYEN DU CARBONATE DE GUANIDINE EN MILIEU TARTRIQUE, DU TITANE D'AVEC L'ALUMINIUM ET CERTAINS ÉLÉMENTS DE LA CLASSE ANALYTIQUE II ET III

par A. JÍLEK et J. KOŤA.

Dans un mémoire antérieur publié dans ce journal,[1]) nous avons décrit le dosage du titane au moyen du carbonate de guanidine en milieu tartrique et signalé la possibilité d'appliquer cet agent précipitant à la séparation du titane d'avec l'aluminium, éventuellement d'avec d'autres éléments non précipitables dans le milieu en question. La solution de ce problème fait l'objet de la présente communication.

Partie expérimentale.

Les solutions fondamentales ont été préparées au moyen des sulfates de titane et d'aluminium purs (produits Merck). Leur titre a été vérifié par l'ammoniaque, pour la liqueur titanique encore par calcination du résidu sec après évaporation.

La solution titanique renfermait régulièrement une faible quantité de silice qui, ainsi qu'il ressort de notre communication précédente (page 75)[2]) est complètement précipitée par le carbonate de guanidine en milieu de tartrate, ce qui fait concorder les titres trouvés pour la liqueur titanique d'une part par la calcination du résidu sec et, d'autre part, par le procédé au carbonate de guanidine. C'est pourquoi nous avons pris pour base le titre déterminé par calcination du résidu sec.

La séparation du titane d'avec l'aluminium a été fondée sur l'observation que dans ce milieu le sel titanique, chauffé à l'ébullition avec un excès de carbonate de guanidine, est complètement hydrolysé en hydroxyde titanique, tandis que le sel d'aluminium n'est pas du tout précipité dans ces conditions.

---

[1]) *Collection* 1932, *4*, 72.

[2]) *Collection* 1932, *4*, 75.

Les séparations du titane d'avec l'aluminium ont été effectuées pour des quantités maximums d'environ 0·1 *gr* de chacun des oxydes en question, en présence de 50 *cc* de solution de tartrate d'ammonium,[3]) en précipitant, à l'ébullition, par 150 *cc* d'une solution de carbonate de guanidine à 4%, ou 75 *cc* de solution à 8%. Le volume total était de 400 *cc* environ.

Pour éviter la rétention de sel d'aluminium par le précipité d'hydroxyde titanique pendant le lavage, le précipité recueilli sur le filtre était lavé d'abord par une solution chaude de carbonate de guanidine et de tartrate d'ammonium de concentration égale à celle employée dans la précipitation, puis par une solution chaude d'azotate d'ammonium à 1% environ, neutralisée au rouge méthyle par de l'ammoniaque étendue. L'hydroxyde titanique était calciné en creuset de platine jusqu'à poids constant, l'oxyde obtenu était pesé.

L'aluminium resté dans le filtrat était déterminé par l'ammoniaque après la minéralisation des matières organiques au moyen d'acide sulfurique concentré. Vu que dans cette opération il passe un peu de silice dans la solution, il est recommandable de purifier par l'acide fluorhydrique l'oxyde d'aluminium obtenu (en creuset de platine).

Les résultats des séparations effectuées de cette manière se trouvent rassemblés dans le tableau I (page 414).

On y voit que notre nouveau procédé de séparation du titane d'avec l'aluminium donne des valeurs satisfaisantes pour l'un et l'autre éléments. Par contre, il n'est pas applicable à la séparation du titane d'avec le fer ($Fe^{\cdots}$) parce que ce dernier métal précipite à l'état d'hydroxyde en même temps que le titane.

Vu que les ions CrO_4'', MoO_4'', AsO_8''', $Tl^{\cdot}$ et $UO_2^{\cdot\cdot}$ ne sont pas précipités dans notre procédé, nous avons étudié leur séparation d'avec le titane. En ce qui concerne la séparation du titane d'avec les métaux alcalins, nous l'avons déjà mentionnée dans notre note antérieure.[4])

Les solutions fondamentales nécessaires pour les essais avec les dits ions ont été préparées en se servant de produits purs Merck suivants: bichromate de potassium, molybdate d'ammonium, tungstate de sodium, trichlorure d'arsenic,[5]) azotates d'uranyle et de thallium. Leur concentration approximative était de 0·1 *gr* d'élément en question pour 25 *cc* de solution. Les séparations ont été étudiées pour la quantité maximum d'environ 0·1 *gr* de TiO_2 à côté de 0·1 *gr* au maximum de l'autre élément à séparer. Le mode opératoire était le même que pour la séparation du titane d'avec l'aluminium. Toutefois, le partenaire du titane n'était pas dosé dans les filtrats.

---

[3]) Préparé en neutralisant à l'ammoniaque une solution d'acide tartrique à 2% environ.

[4]) *Collection* 1932, *4*, 72.

[5]) Obtenu par dissolution d'anhydride arsénieux dans l'acide chlorhydrique.

Tableau I.

Séparation du titane d'avec l'aluminium par précipitation au moyen de 150 *cc* de carbonate de guanidine en présence de 50 *cc* de tartrate d'ammonium. Volume total: 400 *cc*.

No de l'essai	TiO_2 (en *mgr*)		Al_2O_3 (en *mgr*)		Repos à chaud en minutes	Lavage par une solution chaude:	
	mis en œuvre	trouvé	mis en œuvre	trouvé		de carbonate de guanidine[1] en *cc*	de NH_4NO_3 à $1^0/_0$ en *cc*
1.	140·0	140·9	102·1	101·6	30	100	100
2.	140·0	139·5	102·1	101·8	30	100	100
3.	56·0	56·1	102·1	102·4	30	120	130
4.	56·0	56·4	102·1	101·3	30	135	135
5.	84·0	84·0	61·3	60·9	30	110	105
6.	84·0	84·4	81·6	81·8	30	105	115
7.	16·8	16·9	40·8	—	20	115	110
8.	11·2	11·4	40·8	—	20	110	115
9.	5·6	5·2	40·8	—	25	100	110
10.	112·0	111·6	102·1	—	30	125	130
11.	5·6	5·4	61·2	—	30	90	110
12.	28·0	28·4	81·6	—	30	115	105
13.	16·8	16·5	81·6	—	30	110	110
14.	22·4	22·5	81·6	—	30	120	115

Pour les résultats ainsi obtenus voir le tableau II page 415.

D'une manière générale, on a pu constater que la séparation du titane d'avec les ions cités plus haut n'est plus si nette que dans le cas de l'aluminium. Lors de la séparation de la paire titane-chrome, tant que la proportion de titane ne dépasse pas 0·1 *gr* de TiO_2 pour 0·1 *gr* de chrome, les valeurs obtenues pour le titane sont satisfaisantes, bien qu'on puisse déceler du chrome dans le précipité titanique. En présence de molybdène ou de tungstène, les valeurs du titane sont bonnes si pour 0·1 *gr* au maximum de TiO_2 il n'y a pas plus de 0·1 *gr* d'anhydride molybdique ou tungstique. Si cette proportion est dépassée, les chiffres trouvés pour le titane sont supérieurs à ceux calculés (voir les essais 4 et 5 du tableau II). Pour y remédier, il faut augmenter la dose de la solution de tartrate d'ammonium de 50 *cc* à 60 *cc*.

---

[1] renfermant dans 400 *cc* 75 *cc* de carbonate de guanidine et 50 *cc* de tartrate d'ammonium de concentration citée.

Tableau II.

Dosage du titane en présence de CrO_4'', MoO_4'', WO_4'', AsO_3''', $Tl^{\cdot}$ et $UO_2^{\cdot\cdot}$ en milieu de tartrate d'ammonium par précipitation avec 75 *cc* de carbonate de guanidine à 8%. Volume total: 400 *cc*.

No de l'essai	TiO_2 en *mgr*		Séparation d'avec	*cc* de tartrate d'ammonium	Repos à chaud en minutes	Lavage par une solution chaude:	
	mis en œuvre	trouvé				de carbonate de guanidine[1] en *cc*	de NH_4NO_3 à 1% en *cc*
1.	140·0	139·9	0·1 *gr* de *Cr*	50	20	105	105
2.	56·0	56·5	0·1 » » *Cr*	50	15	130	100
3.	84·0	84·2	0·1 » » *Cr*	50	25	135	90
4.	48·6	49·4	0·1 » » *Mo*	50	15	100	105
5.	97·2	98·6	0·1 » » *Mo*	50	25	110	110
6.	24·3	24·6	0·1 » » MoO_3	50	20	105	120
7.	72·9	72·9	0·1 » » MoO_3	50	45	100	110
8.	121·6	121·1	0·05 » » MoO_3	50	15	120	110
9.	24·3	24·6	0·1 » » WO_3	50	25	115	110
10.	72·9	72·8	0·1 » » WO_3	50	20	110	100
11.	97·2	96·9	0·1 » » WO_3	50	15	110	110
12.	72·9	74·3	0·1 » » *W*	50	25	105	95
13.	72·9	72·5	0·1 » » *As*	50	20	100	115
14.	72·9	73·0	0·1 » » *As*	50	30	100	105
15.	48·6	48·3	0·05 » » *As*	50	25	115	105
16.	72·9	72·9	0·1 » » *Tl*	50	20	105	100
17.	72·9	73·5	0·1 » » *Tl*	50	20	110	100
18.	24·3	24·1	0·02 » » *Tl*	50	20	110	110
19.	24·3	24·4	0·1 » » *U*	60	30	100	105
20.	72·9	73·0	0·1 » » *U*	60	20	105	100
21.	48·6	48·6	0·1 » » *U*	60	15	100	110
22.	48·6	48·7	0·1 » » *U*	60	20	120	90
23.	56·0	59·6	0·1 » » *U*	50	20	110	120
24.	28·0	29·7	0·1 » » *U*	50	25	100	110
25.	97·2	96·9	0·04 » » *U*	50	15	120	110

---

[1] renfermant dans 400 *cc* 75 *cc* de carbonate de guanidine à 8% et 50 *cc* de tartrate d'ammonium de concentration citée.

Si on applique notre procédé à la séparation du titane d'avec l'ion AsO_3''', le précipité titanique retient une quantité notable d'arsenic, même si la dose de tartrate d'ammonium est augmentée. Toutefois, tant que la quantité d'oxyde de titane ne dépasse pas 0·1 *gr* à côté de 0·1 *gr* d'arsenic, ce dernier peut être éliminé par calcination prolongée. Dans ce cas, le précipité d'hydroxyde titanique doit être calciné en creuset de porcelaine, le platine étant partiellement attaqué. Si donc il ne s'agit pas de doser l'arsenic, notre procédé de séparation de ce dernier d'avec le titane se laisse bien appliquer. Il en est de même pour la séparation du titane d'avec le thallium.

Le dosage du titane en présence d'uranium ($UO_2^{\cdot\cdot}$) se laisse bien effectuer s'il y a pour 0·1 *gr* au maximum d'uranium 0·1 *gr* de TiO_2 au maximum et qu'on augmente de 50 *cc* à 60 *cc* le volume de la solution de tartrate d'ammonium. Il en résulte que notre procédé convient le mieux aux solutions très diluées.

Voici maintenant comment nous procédons lors de la séparation de la paire $Ti—Al$:

A la solution de sulfates de titane et d'aluminium, placée dans un verre à précipiter d'Iéna ou dans une capsule de porcelaine et renfermant au maximum 0·1 *gr* de TiO_2 pour 0·1 *gr* d'Al_2O_3, on ajoute 50 *cc* de solution de tartrate d'ammonium,⁶) puis on neutralise, au rouge méthyle, par $NaOH$ ou KOH étendues jusqu'à obtention d'une réaction faiblement acide. Le tout est ensuite additionné de 75 *cc* d'une solution filtrée de carbonate de guanidine à 8°/₀, puis dilué par l'eau à 400 *cc* environ. Le liquide est porté à l'ébullition, maintenu en douce ébullition pendant 5 minutes environ et abandonné en endroit chaud. Lorsque le précipité s'est déposé, on filtre sur papier Schleicher-Schüll bande bleue. On lave ensuite, d'abord avec environ 100 *cc* d'une solution chaude renfermant dans 400 *cc* 75°/₀ de carbonate de guanidine à 8°/₀ et 50 *cc* de tartrate d'ammonium de concentration signalée plus haut, puis avec une solution d'azotate d'ammonium à 1°/₀ environ jusqu'à disparition de l'ion SO_4''.

Le précipité est séché, mis dans un creuset de platine, puis, après combustion du filtre, calciné jusqu'à poids constant dans un four chauffé électriquement.

Le filtrat est neutralisé à l'acide sulfurique évaporé à faible volume, et passé par un jet de pissette dans un ballon Erlenmeyer à large col muni d'un entonnoir. Après addition de 25 *cc* d'acide sulfurique concentré on fait bouillir jusqu'à décoloration. Le liquide refroidi est dilué

---

⁶) On la prépare en neutralisant au rouge méthyle environ 42·5 *gr* d'acide tartrique par de l'ammoniaque diluée et en ramenant le volume à 1 litre.

par l'eau, et l'aluminium est dosé par l'ammoniaque. L'alumine obtenue par calcination est purifiée, en creuset de platine, par de l'acide fluorhydrique.

Pour doser le titane en présence de CrO_4'', WO_4'', MoO_4'' ou $UO_2^{\cdot\cdot}$, on peut se servir du même procédé, si à côté de 0·1 *gr* au maximum de TiO_2 il y a au maximum 0·1 *gr* de *Cr*, de *U*, de MoO_3 ou de WO_3. Lors du dosage du titane en présence d'uranium, la dose de tartrate d'ammonium doit être augmentée de 50 *cc* à 60 *cc*. De la même manière, on peut encore doser le titane en présence d'arsenic (AsO_3''') ou de thallium ($Tl^{\cdot}$), tant que la proportion de chacun d'eux à côté de 0·1 *gr* de TiO_2 ne dépasse pas 0·1 *gr* et qu'il ne s'agit pas de doser l'élément passé dans le filtrat, car, bien que l'arsenic et le thallium soient notablement retenus par le précipité titanique, ils s'en laissent éliminer par une calcination prolongée.

Institut de Chimie analytique
de l'École Polytechnique tchèque de Brno
(Tchécoslovaquie).

VOLUMETRIC ESTIMATION OF MOLYBDENUM BY POTENTIOMETRIC OXIDATION OF THE QUINQUE- TO THE SEXIVALENT STATE WITH CERIC SULPHATE OR POTASSIUM PERMANGANATE

by B. STEHLÍK.

Three methods were devised for the potentiometric titration of molybdenum by reducing the sexi- to the quinquevalent state. H. H. Willard and F. Fenwick[1]) titrate the molybdate with titanous sulphate, their results, however, are by 2 to 3% too high. I. M. Kolthoff and O. Tomíček[2]) have discovered the conditions under which the titration with titanous chloride gives correct results, the most important of them being a higher temperature of the titrated solution (75 to 80° C) and its strong acidity (5 to 10% hydrochloric acid). H. Brintzinger and F. Oschatz[3]) titrate the molybdate with chromous chloride in a warm solution acidified strongly with hydrochloric acid, and saturated with potassium chloride. The first inflection on the titration curve occurs after the reduction to the quinquevalent molybdenum, a further one, however, only after the reduction to the tervalent state. W. Trzebiatowski[4]) reduces the molybdate to the quinquevalent stage with stannous chloride in the cold, the solution containing 50% of concentrated hydrochloric acid and some ferrous ammonium sulphate as catalyst. A disadvantage of all these methods is the instability of the titrating solutions, which are very easily oxidized by atmospheric oxygen.

The difficulties met with in estimating molybdenum by reducing the molybdate with zinc to the tervalent state, and titrating back with potassium permanganate, are evident from a series of communications[5]) terminated only after sixty years by a publication of G. G. Reissaus.[6]) Instead of zinc B. Glasmann[7]) uses magnesium, N. Kano[8]) cadmium amalgam and W. D. Treadwell[9]) lead prepared by dipping zinc into a feebly acidified solution of lead acetate. These estimations by a complete oxidation of the ter- to the sexivalent stage suffer from the unfavourable circumstance that, on the one hand, it is never certainly known that the molybdenum has been reduced quantitatively to the tervalent state, and on the other hand, that the tervalent molybdenum is very easily oxidized by atmospheric oxygen, and requires therefore elaborate precautions to avoid atmospheric oxidation during titration. The titration of molybdenum the valency of which is higher than three must be thus considered as an improvement of the method, partly because the reduction to the tervalent stage need not be quantitative, partly because the danger of oxidation by atmospheric oxygen is considerably lessened.

Oxidation in presence of sulphuric acid.

E. Müller in collaboration with P. Brun and G. Unger[10] reduces the solution of molybdate acidified with sulphuric acid by zinc and then titrates with *n*/10 potassium permanganate. Fig. 1 reproduces his titration curves, obtained at 18° C and at 60—70° C. A pronounced inflection is apparent only after the oxidation of the quinquevalent molybdenum to the sexivalent form. The less marked jump after the oxidation of the ter- to the quadrivalent stage is somewhat delayed,

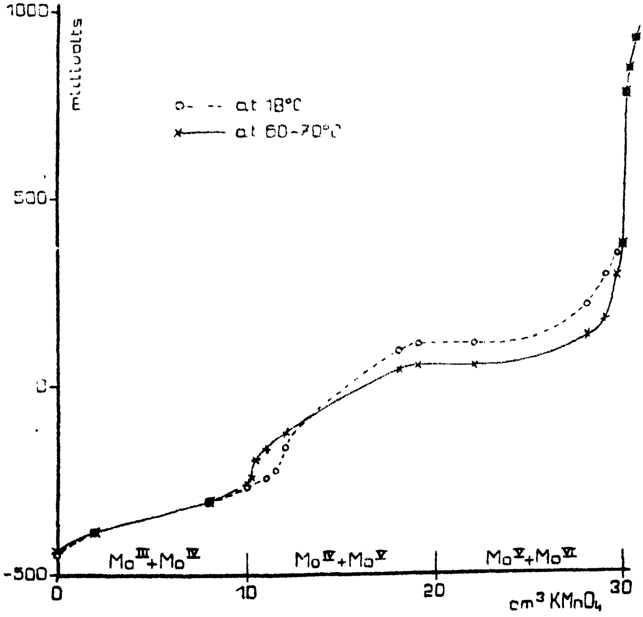


Fig. 1.

especially in the cold. Instead of 10·0 *ccms* of potassium permanganate 10·3 *ccms* were required at 60—70°C, and even 12 *ccms* at 18°C, to oxidize completely the tervalent form to the quadrivalent one.

E. Müller explains this by supposing that the reaction

$$Mo^{III} + Mo^{V} \rightarrow 2\,Mo^{IV}$$

proceeds very slowly. In adding potassium permanganate the tervalent molybdenum is oxidized also to the quinquevalent stage, because the tervalent molybdenum is quickly exhausted in the immediate neighbourhood of the drop of the oxidizing agent. If the quinquevalent molybdenum thus formed, after stirring the solution, does not react sufficiently quickly with the tervalent one to give the quadrivalent form, too much permanganate is used up — according to Müller — to oxidize the ter- to the quadrivalent state, and for this reason the jump on the titration curve occurs later than at the theoretical point.

However, if Müller's supposition is examined more closely, a conclusion just contrary to his is arrived at. The potential on the platinum electrode is according to Nernst's formula

$$E = E_{o(Ce)} + \frac{0,059}{2} \cdot \log k_1 k_2 \cdot \frac{[Mo^{V}]}{[Mo^{III}]},$$

where $E_{o(Ce)}$ is the value of E, when at the given acidity of the solution $[Ce^{IV}] = [Ce^{III}]$, the equilibrium constants k_1 and k_2 being defined by the expressions:

$$k_1 = \frac{[Ce^{IV}]\,[Mo^{III}]}{[Ce^{III}]\,[Mo^{IV}]} \text{ and } k_2 = \frac{[Ce^{IV}]\,[Mo^{IV}]}{[Ce^{III}]\,[Mo^{V}]}.$$

If in titrating tervalent molybdenum the quinquevalent form is produced, which is not reduced by the excess of the tervalent one to the corresponding equilibrium concentration, which is very low, then the concentration of the quinquevalent molybdenum is increased by several orders, and this causes a sudden rise of E. If the reaction between the ter- and quinquevalent molybdenum is not sufficiently rapid, then within the space around each fresh drop of the oxidizing agent both the ter- and quadrivalent molybdenum are oxidized simultaneously to the quinquevalent stage in the proportion of their concentration. For this reason the exhaustion of the tervalent molybdenum is not indicated by a sudden jump on the titration curve, its concentration decreasing only gradually. Under the above-mentioned supposition the sudden increase of E should occur earlier than we would except it normally, and not later as is assumed by Müller.

We shall thus propose another explanation of the experimental results of E. Müller and his collaborators. When a molybdate is reduced with chromous chloride according to H. Brintzinger and F. Oschatz,[8]) as well as in the electroreduction with a platinum electrode according to A. Chilesotti,[11]) first quinquevalent molybdenum is formed which is then reduced directly to the tervalent form, the quadrivalent stage being omitted. We can thus assume that the tervalent molybdenum is oxidized directly to the quinquevanlet one in the titration. The potential difference on the platinum electrode is then given by the relation

$$E = E_{0(Ce)} + \frac{0{\cdot}059}{3} . \log k_1 k_2 . \frac{[Mo^{VI}]}{[Mo^{III}]},$$

where

$$k_1 = \frac{[Ce^{IV}]^2 [Mo^{III}]}{[Ce^{III}]^2 [Mo^{V}]} \text{ and } k_2 = \frac{[Ce^{IV}] [Mo^{V}]}{[Ce^{III}] [Mo^{VI}]}$$

The sudden increase in slope of the titration curve occurs prematurely, as soon as the reaction

$$2\, Mo^{VI} + Mo^{III} \rightarrow 3\, Mo^{V}$$

is checked.

W. Wardlaw and N. D. Sylvester[12]) studied the action of sulphur dioxide on molybdenum of various valencies in presence of sulphuric acid at 90° C and found that sexivalent molybdenum forms a stable complex with the quinquevalent one; the average valency of molybdenum in this complex depends on its concentration and on the acidity of the solution, having a value between 3·8 and 4·3. F. Foerster, E. Fricke and R. Hausswald[18]) observed in reducing molybdates electrolytically in a sulphuric acid solution, that after reduction of sexivalent molybdenum the platinum electrode is polarized, until the reduction of the quinque- to the tervalent stage had proceeded about half-way. This polarization is caused by a diaphragm formed by hydrolytic products of the ter- and quinquevalent molybdenum. Both papers mentioned point to a probable existence of the same stable complex with an average valency of molybdenum equal approximately to four. In titrating tervalent molybdenum this complex is formed, and because it decomposes only very slowly, an exhaustion of tervalent molybdenum and therefore also a sudden jump in the potential on the electrode occurs, when the reaction $Mo^{III} \rightarrow Mo^{V}$ has proceeded to about 50%. During further titration this complex is slowly decomposed, and oxidized simultaneously with the quinquevalent molybdenum, because the solution does not contain enough tervalent molybdenum with which the sexivalent molybdenum formed could react to give the quinquevalent one. That the jump on the titration curve occurs in cold solutions later than in hot ones, can be explained by a slower hydrolysis at lower temperatures.

The diaphragm on the platinum electrode formed in the electro-reduction of quinquevalent molybdenum is according to Foerster and his collaborators less stable in dilute hydrochloric acid solutions than in those acidified with sulphuric acid; in concentrated hydrochloric acid solutions it does not occur at all. For this reason further experiments were made with solutions strongly acidified with hydrochloric acid.

Oxidation in hydrochloric acid solutions.

The potential on a spiral platinum electrode was measured against a decinormal calomel electrode by means of a cylindrical resistance bridge, one division of the scale corresponding very nearly to two millivolts. The access of air to the titrated solution was prevented by bubbling carbon diodixe at the bottom of the beaker through the solution, the gas spreading over its surface. The titrated solution, the temperature of which was maintained at 80° C, contained after reduction always about 50% of concentrated hydrochloric acid, so that besides the emerald green quinquevalent form only the more stable [14]) brick red form of tervalent molybdenum could be formed.

The molarity of the solution of sodium molybdate was determined gravimetrically to 0·07168 by precipitating the sulphide and igniting it to molybdenum trioxide. The molarity of the solution of ceric sulphate in 1-*n* sulphuric acid was found 0·05926 by titrating with sodium oxalate according to H. H. Willard and P. Young.[15]) The oxidation of quinque- to sexivalent molybdenum requires thus 12·10 *ccms* of the ceric sulphate solution to 10 *ccms* of the sodium molybdate solution used.

If a molybdate is reduced with titanous chloride under conditions stated by I. M. Kolthoff and O. Tomíček,[2]) values by about 2% higher than theoretical are obtained, when the salt is oxidized backward with ceric sulphate. This may be explained on the basis of the following experiment: If to a molybdate solution acidified with sulphuric acid a few *ccms* more of titanous chloride are added than are necessary for reduction to the quinquevalent state, the potential on the platinum electrode falls to a value corresponding to the simultaneous presence of the ter- and quinquevalent form, but after adding a few drops of ceric sulphate it begins to rise slowly, and after about half an hour becomes steady at a value corresponding approximately to the simultaneous presence of the quinque- and sexivalent molybdenum. A further sudden jump appears only after a complete oxidation of the quinquevalent state. Thus we obtain for the amount of ceric sulphate necessary for the reaction $Mo^{V} \rightarrow Mo^{VI}$ values too high by 10% and even more. In reducing the solution the sudden change in the potential on the electrode occurs on the whole at the right moment, because the newly formed tervalent molybdenum does not react with the quinquevalent one quickly enough to form the hydrolytic products which, however, interfere in the oxidation, especially because cerium — as it is evident from the mentioned experiment — accelerates their formation catalytically. Similarly the hydrolytic pro-

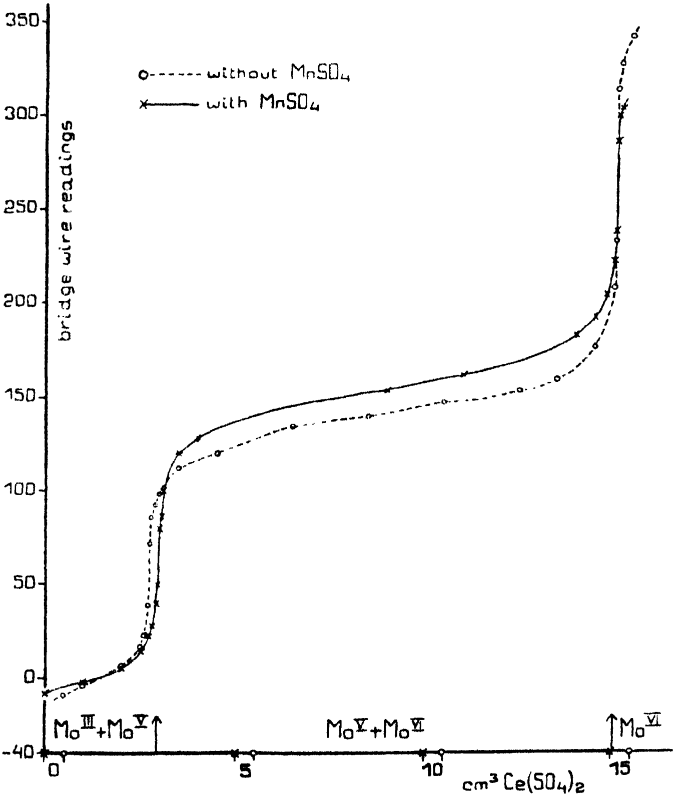


Fig. 2.

ducts intervene in the solutions acidified with hydrochloric acid mainly during oxidation, though in a smaller measure.

Correct results are obtained by the oxidation, if some manganous sulphate is added to the solution reduced with titanous chloride, and containing about 50% of concentrated hydrochloric acid (e. g. 1 *gr* to 50 *ccms* of the solution). The first two tables and Fig. 2 show that for 10 *ccms* of the sodium molybdate in presence of manganous sulphate the theoretical amount, namely 12·10 *ccms* of ceric sulphate, was used up. In absence of manganous sulphate 12·35 *ccms* were required. The manganous sulphate acts probably as a catalyst, accelerating the decomposition of the hydrolytic complex of the ter- and quinquevalent molybdenum.

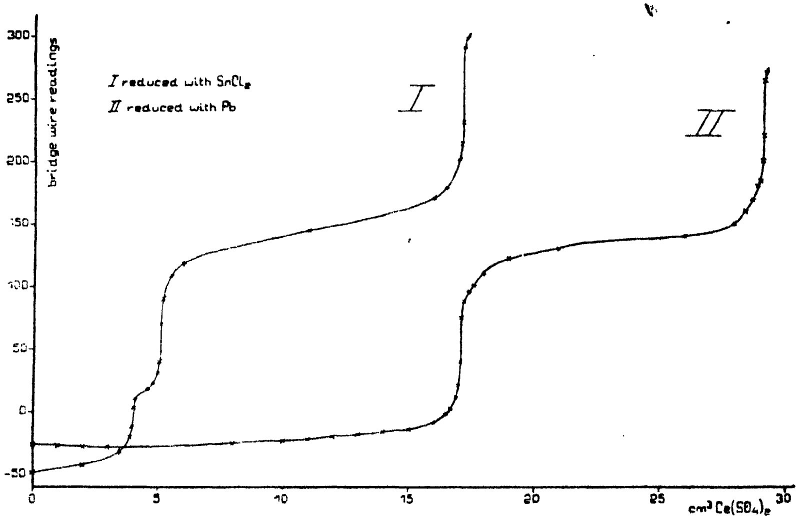


Fig. 3.

Similarly also the errors which arise in titrating molybdate reduced with zinc or lead prepared according to W. D. Treadwell[9]) can be avoided by adding manganous sulphate. The curves do not show the least sign pointing to the existence of quadrivalent molybdenum (see Fig. 3). The catalytic effect of manganous sulphate reveals itself in the second half of the oxidation of the tervalent molybdenum by the potential on the electrode rising always quickly a little after each addition of ceric sulphate and falling then rather slowly to a constant value.

Potentiometric titration of molybdenum with ceric sulphate at 80° C in a solution containing 50% of hydrochloric acid.

(n: reading of the burette, a: reading of the bridge wire)

Table 1.

After red. with $TiCl_3$, without $MnSO_4$.

n	a	$\Delta a/\Delta n$
0·0	−9	
		10
0·5	−4	
		11
1·5	7	
		20
2·0	17	
		60
2·1	23	
		160
2·2	39	
		660
2·25	72	
		280
2·3	86	
		60
2·4	92	
		60
2·5	98	
		28
3·0	112	
		8
4·0	120	
		8
6·0	135	
		3
8·0	140	
		4
10·0	148	
		4
12·0	155	
		6
13·0	161	
		17
14·0	178	
		64
14·5	210	
		580
14·55	239	
		1540
14·6	316	
		140
14·7	330	
		50
15·0	345	

Table 2.

After red. with $TiCl_3$ and addition of $MnSO_4$.

n	a	$\Delta a/\Delta n$
0·0	−8	
		5
1·0	−3	
		8
2·0	5	
		20
2·5	15	
		40
2·7	23	
		50
2·8	28	
		120
2·9	40	
		200
2·95	50	
		600
3·0	80	
		240
3·05	92	
		160
3·1	100	
		50
3·5	120	
		16
4·0	128	
		5
9·0	155	
		4
11·0	163	
		7
14·0	184	
		20
14·5	194	
		40
14·8	206	
		95
15·0	225	
		300
15·05	240	
		980
15·1	289	
		260
15·15	302	
		80
15·2	306	

Table 3.

After red. with $SnCl_2$ and addition of $MnSO_4$.

n	a	$\Delta a/\Delta n$
0·0	−46	
		2
2·0	−42	
		7
3·5	−32	
		30
3·9	−20	
		90
4·0	−11	
		280
4·05	3	
		140
4·1	10	
		16
4·6	18	
		25
4·8	23	
		45
5·0	32	
		160
5·05	40	
		600
5·1	70	
		200
5·2	90	
		63
5·5	109	
		18
6·0	118	
		5
11·0	144	
		5
16·0	170	
		16
16·5	178	
		46
17·0	201	
		140
17·1	215	
		320
17·15	231	
		1200
17·2	291	
		70
17·3	298	

When the solution is reduced by stannous chloride, the titration curve shows first two jumps, as is apparent from Table 3 and Fig. 3. The second one of them corresponds to the complete oxidation of tervalent molybdenum. Because the oxidation-reduction potentials Sn^{IV}/Sn^{II} and Mo^{V}/Mo^{III} differ only a little from each other, it may be expected that the reduction of the quinque- to the tervalent molybdenum by stannous chloride is very slow and proceeds only to a small extent under the conditions of the experiments. In titrating with ceric sulphate first the remaining bivalent tin is oxidized and then the tervalent molybdenum. This explanation is supported by the fact that the potential difference in the beginning of the titration corresponds to the value of the oxidation-reduction potential Sn^{IV}/Sn^{II} and that the distance between the first two inflections changes considerably with the conditions of the experiment. The amount of ceric sulphate used between the second and the third jump gives the correct results for the analysis. Stannous chloride seems to be the best of all the mentioned reducing agents, because in this instance only a small quantity of tervalent molybdenum is formed, and thus the danger of disturbing complications is diminished.

The estimation of molybdenum in hydrochloric acid solution in presence of manganous sulphate was repeated by titrating potentiometrically with a 0·07632 n. solution of potassium permanganate. For the oxidation of quinque- to sexivalent molybdenum always the theoretical amount of 9·40 *ccms* of potassium permanganate to 10 *ccms* of sodium molybdate was found, whether the solution was reduced with titanous chloride, lead or stannous chloride. In the second instance a confirmation was obtained again of the assumption, that tervalent molybdenum is oxidized directly to the quinquevalent state. In the last case again the double jump was observed as in the titration with ceric sulphate.

This study was begun in the Institute of analytical chemistry of the Charles University at Prague and finished in the Physico-chemical laboratory of the Masaryk University at Brno. The author's thanks are due to Professors O. Tomíček and A. Šimek for giving necessary facilities and valuable advice.

Summary.

Molybdenum can be estimated by potentiometric titration in oxidizing the quinquevalent to the sexivalent form with ceric sulphate or potassium permanganate. The molybdate is reduced either with

titanous chloride or zinc or lead or stannous chloride, and then titrated in a hot solution through which carbon dioxide is bubbling and which contains 50$^0/_0$ of concentrated hydrochloric acid and some manganous sulphate, the manganous sulphate probably accelerating catalytically the decomposition of the stable hydrolytic complexes of the ter- and quinquevalent molybdenum causing too high results, in absence of manganous sulphate, (especially in sulphuric acid solution).

June 21st, 1932. *Institute of physical chemistry, Masaryk University, Brno.*

Literature:

1) H. H. Willard — F. Fenwick, *J. Amer. Chem. Soc.* (1923), *45*, 928.
2) I. M. Kolthoff — O. Tomíček, *Rec. trav. chim.* (1924), *43*, 788.
3) H. Brintzinger — F. Oschatz, *Z. anorg. Chem.* (1927), *165*, 221.
4) W. Trzebiatowski, *Z. anal. Chem.* (1930), *82*, 45.
5) F. Pisani, *Compt. rend.* (1864), *59*, 289.
C. F. Rammelsberg, *Pogg. Ann.* (1886), *127*, 281.
A. Wernicke, *Z. anal. Chem.* (1875), *14*, 1.
J. Macagno, *Gazzetta* (1874), *4*, 467.
H. Schiff, *Ber.* (1875), *8*, 257.
O. v. d. Pfordten, *Ber.* (1882), *15*, 1925; *Annalen* (1884), *222*, 153.
6) G. G. Reissaus, *Metall u. Erz* (1924), *22*, 118.
7) B. Glasmann, *Ber.* (1905), *38*, 604.
8) N. Kano, *J. Chem. Soc. Japan* (1922), *43*, 333.
9) W. D. Treadwell, *Helv. Chim. Acta* (1922), *5*, 806.
10) E. Müller (— P. Brun — G. Unger), *Z. Elektrochem.* (1927), *33*, 182.
11) A. Chilesotti, *Z. Elektrochem.* (1906), *12*, 173.
12) W. Wardlaw — N. D. Sylvestr, *J. Chem. Soc.* (1923), *123*, 969.
13) F. Foerster — E. Fricke — R. Hausswald, *Z. physikal. Chem.* (1930), *146*, 81, 177.
14) F. Foerster — E. Fricke, *Z. angew. Chem.* (1923), *36*, 458.
15) H. H. Willard — P. Young, *J. Amer. Chem. Soc.* (1928), *50*, 1322.

ELECTRO-OSMOSIS ON A CERAMIC DIAPHRAGM IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME ALKALI HALIDES

by J. VELÍŠEK and A. VAŠÍČEK.*)

In connection with an earlier communication¹) the authors will give in the present paper the results of measurement of electro-osmosis on the ceramic diaphragm P_{26b}**) in water solutions of lithium, sodium and potassium chlorides and of potassium bromide and iodide at concentrations between 0·00005 and 1·0-normal. In these measurements it is important, first of all, to characterize the diaphragm by the electro-osmotic transport, caused by 1 F (= 96.500 couloumbs) of electricity, and by the electrokinetic potential, eventually to investigate the influence of the anion and kation respectively on the electro-osmotic behaviour of the diaphragm in question.

In the present time stress is laid especially on the question studied by several investigators, whether the Helmholtz-Smoluchowski expression for the electrokinetic potential,

$$\zeta = C \cdot \frac{v}{I} \qquad (1),$$

is valid, from which it follows that the volume of the solution, v, transferred electro-osmotically in unit time, is proportional to the current, I, and analogously, that the streaming potential, E, is proportional to the pressure, P,

$$\zeta = C \frac{E}{P} \qquad (2),$$

where C has the same meaning in both equations, namely

$$C = \frac{4 \pi \eta \lambda}{D} \qquad (3),$$

---

*) The results of this investigation were published partly in Czech in ***Chem.*** *Listy* 1932, *26*, 503 and 507, in the Number celebrating the 60th birthday of Professor Emil Votoček.

**) Made by the Berlin Porcelain Manufacture from Prof. König's filtering mass.

η being the viscosity of the measured solution within the capillaries of the diaphragm, λ its specific conductivity — or more accurately that of the system: diaphragm + the solution —, and D the dielectric constant of the solution. According to the theory the ratio $\frac{v}{I} = \frac{E}{P}$ should be constant,*) and thus the electrokinetic potential must be a constant characteristic for the diaphragm used in measurements at a definite concentration of the given solution. It is supposed, of course, that the streaming of the liquid within the pores of the diaphragm is laminar, and that the current is not so strong that disturbances could arise through Joule's heating effect.2) 8)

Instead of the equation (1) more often the equation

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{D}\,\frac{v}{V}\,\frac{l}{q} \qquad (4)$$

is used in electro-osmotic measurements, derivable from (1) by replacing $\frac{\lambda}{I}$, from Ohm's law, by $\frac{1}{V}\cdot\frac{l}{q}$,4) V being the external potential difference on the diaphragm. The resistance capacity of the diaphragm, $\frac{l}{q}$, has to be measured separately. Because the quantity of solution transferred in unit time is measured by displacement of a bubble of gas in a calibrated capillary, thus by the time, T, elapsing during the transit of the bubble between two marks on the capillary limiting a volume, w, the electrokinetic potential can be expressed finally by

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{D}\,\frac{w}{T}\,\frac{1}{V}\,\frac{l}{q} \qquad (5).$$

The law of proportionality between the volume of the solution transferred in unit time and the current, is identical with the law that the product of time, T, necessary for the transport of a constant volume of the solution and the potential difference on the diaphragm, V, is a constant.

In this direction measurements were made by Briggs,3) Martin and Gortner,5) Lachs and Biczyk,6) Ettisch and Zwanzig7) using the method of streaming potentials and with results which are often at variance with the above-mentioned law. Electro-osmotic measurements were made to the same purpose by Schönfeldt,8) Manegold and Solf9) and Köhler.2) These authors found also

---

*) The validity of this relation was investigated experimentally by U. Saxén: *Ann. Physik* 1892, *47*. 46.

deviations from the law of direct proportionality between the volume transferred in unit time and the current. Contrary to the results of Schönfeldt with a ceramic diaphragm Bürgl[10]) confirmed by the method of streaming potentials, also on a ceramic diaphragm, the direct proportionality between the measured streaming potential and the excess pressure.

In our own work we have not studied more fully the dependence of the electrokinetic potential on the current. We measured,[4]) it is true, the transport of a solution using another ceramic diaphragm at three different potential differences of 0·8, 1·0 and 1·2 volt. In this range the product $T . V$ was constant within the limits of experimental errors, but it is necessary to remark that the differences of voltage or current were comparatively small, so that no definite conclusions could be made. In the present work the same ceramic diaphragm, P_{26b}, was investigated which was studied by Bürgl (l. c.) using the method of streaming potentials; the transport and the current were measured at only one optimal potential difference on the diaphragm (0·5 — 1·0 volt), because of the difficulty of using higher currents, for the passage of the bubble serving as indicator of the measured transport would be so rapid, that it would not allow a simultaneous reading of the current, measured by means of a precise compensator. An accurate measurement was possible only when the time of passage of the bubble in the capillary between both marks was not less than 70—90 seconds. It is also not advisable to work with too low currents, because then the too long duration of the experiments would be a source of other errors.

Description of the apparatus.

The apparatus used is essentially similar to that employed by Fairbrother and Mastin,[11]) but is substantially simplified, as is seen in Fig. 1. Both main parts of the apparatus, A and A', 3 *cms* in diameter, have flanges between which the circular disc of the diaphragm is placed. The vertical side tubes, B and B', have also flanges, to which the upper part of the apparatus with the capillary, K, about 12 *cms* long, is joined. One of these tubes has a stopcock, F, the other one E, is closed by a pinchcock slipped on a rubber tube attached to this glass tube. The width of the tubes is about 1 *cm*. The capillary, K, is made of Jena glass and is divided by etched marks into two parts, 5 *cms* long. For measurements of very low transports a capillary of much smaller radius was used, in order to increase the sensitivity. On one end of the capillary a platinum wire is fused in before the mark, on which a small gas bubble is formed by electrolysis. The movement of this bubble indicates the volume displacement of the solution, caused by electro-osmosis during the passage of the current. To the main parts of the apparatus two vessels, *C* and *C'*, are annexed by means of ground joints which contain electrodes for supplying the current, and the side tubes, *D* and *D'*, which extend up to the diaphragm, are connected to the main tubes by means of pieces of rubber tubing. Both these tubes contain electrodes used in measuring the potential difference on the diaphragm.

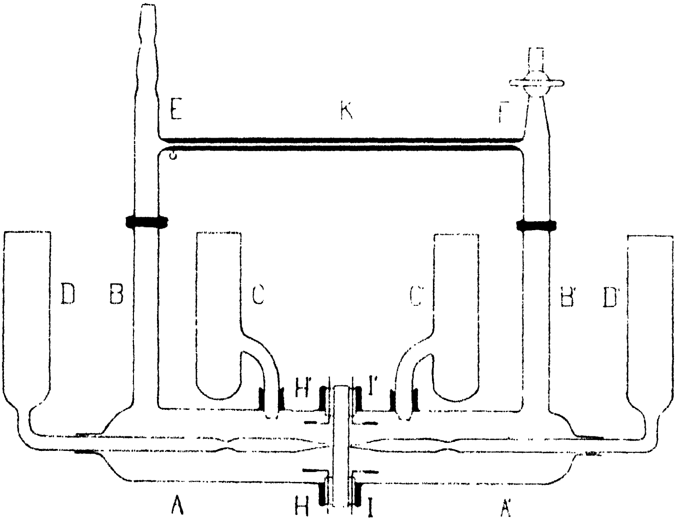


Fig. 1.

The capillary, *K*, was calibrated before putting the apparatus together. The volume of the part 10 *cms* long between the side marks is 0·05589 *ccm* in the wider, and 0·02367 *ccm* in the narrower capillary. Due attention was given to the cleanliness of the inner surface of the capillary.

The current was led to the apparatus by reversible electrodes consisting of cylindrical spirals of silver wire, covered by a layer of silver chloride (eventually bromide or iodide), formed by electrolysis from a 1·0-normal solution of the corresponding potassium halide, a platinum wire being used as cathode. These electrodes were immersed into a 1·0-normal solution of the measured salt, and had a fully sufficient capacity. The conducting connection with the inside of the apparatus was attained by means of a solidified 4% solution of agar-agar in a 0·1-normal solution of the measured salt. Quite analogously constructed electrodes for measuring the potential difference on the diaphragm were immersed also in the side tubes, *D* and *D'*. The ends of the glass tubes reaching up to the diaphragm were also filled with the same solution of agar-agar.

The experiments were performed at a constant temperature of 25° C in an electrically heated oil thermostat.

The chemical and hydrodynamical properties of the diaphragm used have been investigated fully by Bürgl (l. c., p. 28 et seqq.). Its effective diameter, depending on the dimmensions of the apparatus, was about 3 *cms*, and the thickness about 3·2 *mms*. For each electrolyte measured another diaphragm was used.

The apparatus was put together as follows: The ceramic diaphragm, previously carefully washed with distilled and redistilled water under reduced pressure, was placed first between two ebonite rings and its external boundary as well as the ebonite rings were covered with pure Merck's paraffin wax. On both sides of the diaphragm pairs of platinum electrodes, *H* and *H'*, *I* and *I'*, covered with platinum black, were appended to the ebonite rings, enabling the electric conductivity of the solution on both sides of the diaphragm, as well as that of the solution inside the diaphragm to be measured. Both the main parts of the apparatus, *A* and *A'*, were joined to the diaphragm by means of a mixture of equal parts of bees-wax and colophon. Then the side tubes, *D* and *D'*, with electrodes already inserted, were put into the main tubes, care being taken to insure their proper position by appropriate holders. A perfect tightness was attained again by covering the connecting rubber tubing with the mentioned mixture. The complete tightness of the apparatus was controlled by filling it with distilled water. The upper part was annexed only after the apparatus had been filled with the solution to be investigated. The exchange of the solutions was made always after removing the upper part.

For making the solutions Merck's preparations "pro analysi" were used.

Before each measurement the apparatus was washed out with the solution to be measured, the sequence in a series being always from the less to the more concentrated solutions; the diaphragm was washed out electro-osmotically, the current being commuted from time to time. The apparatus was then rinsed out again, and finally filled with the measured solution. The time of three hours was found sufficient for the solutions to attain the temperature of the thermostat.

The conductivity of the solution was measured simultaneously in a separate conductivity wessel immersed in the same thermostat in the usual manner.

The current, I, and the potential difference on the diaphragm, V, were both determined by compensation, using two K-type potentiometers of Leeds and Northrup. I was estimated by measuring the potential difference on a standard resistance of 100 ohms or, at higher concentrations, of 1 ohm, in series with the apparatus. In each measurement the direction of the current was changed in order to eliminate eventual irregularities in potentials of the used electrodes and accidental influences on the movement of the gas bubble, e. g. the slight deviation from the perfectly horizontal position of the capillary, etc. The time necessary for the transit of the bubble between the marks, distant 10 *cms* from each other, was measured by means of a stop-watch, the passage being followed by a telescope. As is seen, the diaphragm and the solution formed a closed whole, as in the work of Briggs, Bennett and Pierson,[12]) and that of Fairbrother and Mastin.[11])

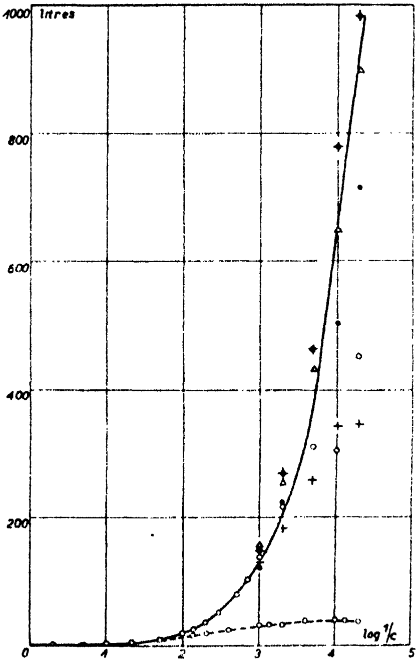


Fig. 2.

Results of measurements.

The amounts of solution transferred electro-osmotically by 1 *F* of electricity are represented graphically for all investigated electrolytes in Fig. 2, the common logarithms of the dilutions, and thus of the reciprocal values of the normalities, being recorded as abscissae, and the volumes of the electro-osmotically transferred solutions, measured in litres, as ordinates. According to Manegold and Solf⁹) this quantity characterizes the so called electro-osmotic permeability, which, however, these authors express in *ccms* per 1 coulomb. It is seen from the graph, that for all solutions investigated (*LiCl*, *NaCl*, *KCl*, *KBr*, *KI*) the values of the electro-osmotic transport in not too dilute solutions lie on one curve; thus, that the electro-osmotic transport caused by the same amount of electricity is practically the same for all the mentioned solutions at the same normality. The scattering of points corresponding to the lowest concentrations is connected probably with the possible shifting towards higher concentrations because of the contact with the agar-agar electrodes supplying the current, though this contact was restricted to very small surfaces. However, the above statement is also not exactly valid for concentrated solutions. At the highest concentrations, where the electrolytic transport (hydration) is already coming into play, the character of the individual salts makes its appearance. This is also in accord with the results of hydration measurements, made e. g. by Velíšek¹⁸) on water solutions of alkali chlorides. The influence of the individual salts on the measured transport in more concentrated solutions is seen from Fig. 3, where the abscissae correspond to dilutions expressed in litres of the solution containing one gram-equivalent of the salt, and the ordinates to the volumes of the solutions in litres transferred by 1 *F* of electricity. It is apparent, that the transports measured for lithium and sodium chlorides differ only very little from each other, their absolute values being the highest ones, whereas those for the potassium salt solutions are lower falling off from the chloride to the iodide, as is also seen from the following numbers corresponding to the 0·1-normal concentration: *LiCl* 1·66, *NaCl* 1·65, *KCl* 0·79, *KBr* 0·57, *KI* 0·30 litres. From the 0·05-normal concentration downwards this distinct sequence disappears, and the measured values do not differ appreciably from each other, as is seen from the numbers found for the 0·002-normal concentration: *LiCl* 80·5, *NaCl* 76·0, *KCl* 78·7, *KBr* 76·8, *KI* 73·3 litres.

As to the potassium chloride solutions, whereas in the earlier work⁴) with a "kaolin" diaphragm the transport amounted to at most about 36 litres (see the dashed line of Fig. 2), it is with the diaphragm P_{26b} about ten times as large (344 litres). To about 0·02-normal concentration there is no great difference in electro-osmotic permeability between these two diaphragms. The differences become larger, however, the more dilute are the solutions. The diaphragm P_{26b} is far more electro-osmotically permeable than that designated as the kaolin diaphragm. As will be mentioned still later, the electro-osmotic behaviour of the diaphragm P_{26b} indicates that it has wider pores than the kaolin one. Then these results are in accord with those of Manegold and Solf on collodion membranes, according to which the electro-osmotic permeability is the higher, the wider are the pores of the diaphragm (l. c., p. 301).

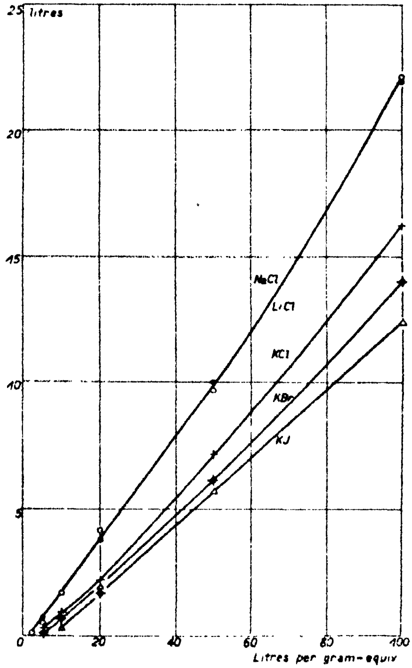


Fig. 3.

Our measurements of the conductivity of solutions of the mentioned salts, of the system: solution + diaphragm, and special conductivity measurements of the same solutions in a separate conductivity vessel confirm the known observations, that the conductivity is considerably increased within the capillaries of the diaphragm, which phenomenon comes to light especially in very dilute solutions (Fairbrother and

Mastin, Manegold and Solf, see also our earlier communication, and Bürgl's paper), however, in concentrated solutions this peculiarity disappears entirely. The ratio: conductivity of the system: solution + diaphragm: conductivity of the solution in the conductivity vessel, has a value of unity down to about 0·05-normal concentration (both conductivities are identical), then it increases continually with increasing dilution. However, this increase was faster with the "kaolin" than with the P_{26b} diaphragm, which again indicates, that the finer are the pores of the diaphragm, the more this increased "surface conductivity" comes to the front.

It was mentioned before, that in order to prevent the difficulties connected with the determination of the conductivity within the capillaries of the diaphragm, λ, occuring in the formula for the electrokinetic potential,

$$= \frac{4\pi\eta}{D} \cdot \frac{w}{T'} \cdot \frac{\lambda}{I} \quad (6),$$

one determines, according to Fairbrother and Mastin,[11]) the resistance capacity of the diaphragm in concentrated solutions, where the influence of surface phenomena is already negligible. For concentrated solutions we can calculate from Ohm's law

$$V = \frac{I}{\lambda} \cdot \frac{l}{q} \quad (7),$$

where V is the potential difference on the diaphragm, the resistance capacity, $\frac{l}{q}$, eventually its reciprocal value, the conductivity capacity, $\frac{q}{l}$, of the diaphragm, which way was followed also by Hepburn.[14])

For our diaphragm the calculated conductivity capacity, $\frac{q}{l}$, was constant down to about 0·05-normal concentration of the potassium chloride and iodide solutions, and to about 0·02-normal concentration of the lithium chloride, sodium chloride and potassium bromide solutions. For the most dilute solutions the increase of the conductivity capacity of the diaphragm used was about twofold, whereas for the "kaolin" diaphragm it was about sevenfold.

According to Hepburn, when determining the conductivity capacity of the diaphragm (the arithmetical mean of the constant values $\frac{q}{l}$) and the conductivity within the capillaries of the diaphragm (the system: solution + diaphragm) we can divide the total current flowing through the diaphragm into two components, the voltaic current, $i_q = V \cdot \frac{q}{l} \cdot \lambda$, and the surface current, $i_w = I - i_q$. The significance of this division becomes clearer by considering the ratio of both these currents $\frac{i_w}{i_q}$.

As to this ratio of the surface current to the voltaic current, $\frac{i_w}{i_q}$, there is no typical difference in the influence of the salts investigated. The diaphragm P_{26b} is characterized — and this holds for the solutions of all mentioned salts — by this ratio being generally small, on an avererage 0·7 for the most dilute solutions, whereas with the "kaolin" diaphragm it was nearly 6 (for a solution of potassium chloride), which again confirms our view of the capillary structure of both diaphragms.

If the conductivity capacity or the resistance capacity, $\frac{q}{l}$, of the diaphragm used is known, it is possible to determine the electrokinetic potential from the formula (5). In our former work we did not calculate the electrokinetic potential explicitly, but only implicitly the expression $\frac{4 \pi \eta}{D}$, because no reliable experimental values of the dielectric constants of the investigated solutions in the given range of concentrations are yet known. A further question is, as pointed out by Manegold and Solf (l. c., p. 279) whether it is admissible to take for the coefficient of viscosity the values measured by means of viscometers, e. g. that of Ostwald. For this reason, only to be able to compare the results, we shall assume for the dielectric constant of the solutions the value $D = 80$, and for the coefficient of viscosity the value $\eta = 0{\cdot}01$ *gr/cm* sec, which values were used also by Bürgl. The given values of the electrokinetic potential can thus serve for orientation only, being not absolutely correct.

These values are represented graphically in dependence on the logarithm of dilution in Fig. 4. The curves shown can be divided into two groups. One of them (with a maximum of the electrokinetic potential) is formed by the solutions of the alkali chlorides, the other one (without a maximum) by the solutions of potassium bromide and iodide. The maximum is highest for the solution of potassium chloride (42·3 millivolts), then follows the solution of sodium chloride (39·6 millivolts), and then that of lithium chloride (36·3 millivolts). The maximum is most pronounced for lithium chloride, becoming gradually flatter for the sodium and potassium salts. For the solutions of potassium bromide and iodide the electrokinetic potential increases continually, more slowly, however, for the bromide than for the iodide. For this last salt also the highest value of 48·5 millivolts was found in the 0·00005-normal solution. The behaviour of the representative types, i. e. of the solutions of lithium chloride, potassium chloride and

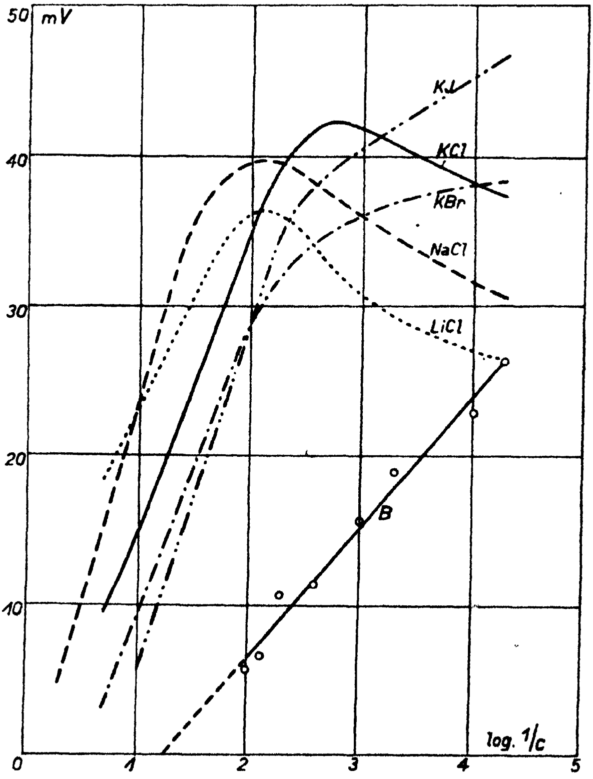


Fig. 4.

potassium iodide, is clearly shown in Fig. 5, where the electrokinetic potential is represented as a function of electric conductivity, which method of plotting is used also by Schönfeldt[15] in studying the influence of solutions of different salts on the electrokinetic potential of the ceramic diaphragm P_{10} of the same Berlin factory. In our instance this graphic representation is valuable also for the reason, that we are not led into error by the concentrations, for as has already been said, in the most dilute solutions higher concentrations must be assumed than those given in the graphs. Fig. 5 exhibits well the influence of the three given salts on the values of the electrokinetic potential. The maximum of the electrokinetic potential in the solution of lithium chloride is very pronounced, and occurs at higher concentrations than in the solution of potassium chloride. The solution of potassium chloride represents a transition type between the solutions of lithium and sodium chlorides on the one side, and those of potassium bromide and iodide on the other side. The maximum in potassium chloride solutions is shifted to lower concentrations and is not so pronounced as in lithium chloride solutions. The solutions of potassium iodide have no maximum at all, and the electrokinetic potential falls off continually with increasing conductivity first rapidly, then more slowly along an exponential curve.

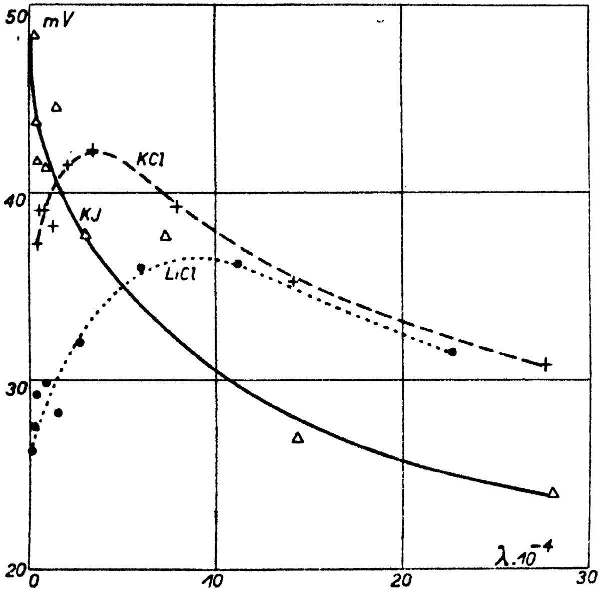


Fig. 5.

According to Schönfeldt's criterion, and in agreement with his results on the ceramic diaphragm P_{10}, we may consider the salts investigated as electro-osmotically inactive towards the diaphragm P_{26b}.

Special attention will be now given to the results obtained on the same diaphragm P_{26b} by Bürgl, using the method of streaming potentials for solutions of potassium chloride, which results will be compared with ours on solutions of the same salt. Representing graphically Bürgl's values for the electrokinetic potential*) as dependant on the logarithm of dilution (see Fig. 4, straight line marked by the letter B), it is apparent that this dependence is linear within the limits of experimental error, the electrokinetic potential being given by the expression

$$\xi = a + b \,.\log \frac{1}{c} \text{ millivolts} \quad (8),$$

where a and b are constants which can be determined from the measurements, e. g. by the method of least squares ($a = -10{\cdot}8_1$, $b = 8{\cdot}61_8$). The electrokinetic potential measured by the method of streaming potentials is, from a certain dilution, proportional to the logarithm of dilution.**) Admitting an extrapolation in the direction to higher concentrations, it is seen that the electrokinetic potential appears only at a definite minimum concentration, about 0·05-normal.

It is seen from Fig. 4 that the values of the electrokinetic potential are, in the two instances, quite different functions of concentration, the values found by the two different methods being nearer to each other only in the most dilute solutions. In view of the fact that the two methods used are essentially different, and the measurements were made under different experimental conditions — apart from the circumstance that our measurements were performed at temperatures about 5° C higher, and that also our concentrations in the most dilute solutions were constantly higher, as has already been mentioned several times — we may consider this result for the most dilute solutions as, on the whole, satisfactory.

Where then must the causes be sought of such a disaccord between the results of both methods, especially in concentrated solutions?

In studying these phenomena we encounter besides the electro-osmotic transport also the electrolytic transference. Both these transports go on simultaneously, the electrolytic transference becoming conspicuous mainly in concentrated solutions, whereas in dilute solutions the electro-osmotic transport comes more to the front. The resultant transport, v, which is measured can be expressed by

$$v = v_e + v_o \quad (9),$$

where v_e is the electrolytic, v_o the electroosmotic transference. Both transports can proceed in the same direction, or they may oppose

---

*) See *Collection* 1931, *3*, 572, Table 3.

**) Comp. also H. Freundlich: *Kapillarchemie* I., p. 375, 4th Ed. 1930.

each other, one being positive, the other one negative. The electrokinetic potential, however, depends only on the electro-osmotic transport, or

$$\xi = f(v_0) \quad (10).$$

If in concentrated solutions the electrolytic transport outweighs the very small electro-osmotic one, which may be eventually zero, it is clear that a calculation of the electrokinetic potential from the total transport, as in our instance, leads to too high values of this quantity.

Thus a further problem arises, how to separate the electrolytic transport from the electro-osmotic one. Considering the reciprocity of electro-osmotic phenomena and of the streaming potentials, the behaviour of our ceramic diaphragm indicates that the total transport down to about 0·05-normal concentration is purely electrolytic, for probably only from this concentration the electrokinetic potential manifests itself. From this concentration the electro-osmotic transport comes already into play increasing with growing dilution. This is indicated also by the total transport of the solution, caused by 1 F of electricity, as is shown graphically in Fig. 2. Up to the mentioned limiting concentration (0·05 normal) the transport is relatively very low (2·13 litres), from this concentration, however, it increases rapidly to very high values of several hundred litres in the most dilute solutions. This confirms the observation made already by Remy,[16]) that high transports of solutions are accompanied by electro-osmosis, whereas the diaphragms with low transport are electro-osmotically inactive.

It remains to mention, that on the »kaolin« diaphragm in potassium chloride solution the electrokinetic potential showed a similar dependence on concentration, but the maximum was shifted to concentrations about ten times higher (0·02-normal).

According to Schönfeldt's measurements (as we know them from the above-mentioned monograph of Prausnitz and Reitstötter,[8]) p. 85) the electrokinetic po.ential falls off with the increasing width of the pores, of course, as far as the diaphragms investigated are of the same type. On the contrary, a comparison of our results with those of Schönfeldt on the ceramic diaphragm P_{10} in water solutions of potassium chloride would indicate — as far as we can compare both ceramic diaphragms as to their chemical composition — that the electrokinetic potential increases with growing width of the pores, for the diameters of the capillaries in the diaphragms P_{10} and P_{26b} are, according to a statement of the factory, in the ratio 1 : 3, according to other statements, in the ratio 1 : 2.

However, the dependence of the electrokinetic potential and of other electro-osmotic phenomena on the width of the pores of the ceramic diaphragms P_1, P_{10} and P_{26b} and on the current intensity is being still further studied in this laboratory.

Summary.

Results are discussed of electro-osmotic measurements made on the ceramic diaphragm P_{26b} in water solutions of lithium, sodium and potassium chlorides and of potassium bromide and iodite at concentrations from 0·00005- to 1·0-normal.

At medium concentrations the electro-osmotic transport is nearly the same for all electrolytes investigated. The curves of the electrokinetic potential have a maximum for solutions of lithium, sodium and potassium chlorides, whereas in solutions of potassium bromide and iodide this maximum does not appear.

The values of electrokinetic potential obtained for potassium chloride are compared with those of Bürgl, found by the method of streaming potentials on the same diaphragm, and with those of the present authors on a "kaolin" diaphragm. From the viewpoint of the structure (width of capillary pores) of both diaphragms a comparison is made also with the measurements of Manegold and Solf on collodion membranes.

Brno, September 1932.

The physical laboratory
of the school of chemical engineering,
Česká vysoká škola technická,
Brno.

Literature:

[1]) J. Velíšek and A. Vašíček: *Collection* 1931, *3*, 111.

[2]) G. Köhler: *Z. Physical. Chem.* 1931, *A 157*, 113.

[3]) D. R. Briggs: *J. Physical Chem.* 1928, *32*. 648.

[4]) J. Velíšek and A. Vašíček: Electro-osmosis on a koalin diaphragm. *Sborník české vys. školy techn. v Brně* 1930. vol. 5, No 19.

[5]) W. Mc. K. Martin and R. A. Gortner: *J. Physical Chem.* 1930, *32*, 1509.

[6]) H. Lachs and J. Biczyk: *Z. Physikal. Chem.* 1930, *A 148*, 441.

[7]) G. Ettisch and A. Zwanzig: *Ibid.* 1930, *A 147*, 151.

[8]) N. Schönfeldt: *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* 1929, *8*. *II*. 97. His data are contained in: P. H. Prausnitz and J. Reitstötter: *Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse*, 1931, Dresden und Leipzig, p. 85.

[9]) E. Manegold and K. Solf: *Kolloid-Z.* 1931, *55*, 273.

[10]) B. Bürgl: The electrokinetic potential on a ceramic diaphragm and on a parchment paper membrane by the method of streaming potentials. *Acta Soc. Sci. Moraviae* 1931, *7*, No. 1; *Collection* 1931, *3*, 563.

[11]) F. Fairbrother and H. Mastin: *J. Chem. Soc. London* 1924, *125*, 2319.

[12]) T. R. Briggs, H. S. Bennett and H. L. Pierson: *J. Physical. Chem.* 1918, *22*, 256.

[13]) J. Velíšek: Electrolytic transport of water in solutions of the alkali chlorides. *Sborník čes. vys. školy techn. v Brně* 1926, *1*, No. 1.

[14]) H. C. Hepburn: *Proc. Physical. Soc. London* 1926, *38*, 363; *ibid.* 1927, *39*, 99.

[15]) N. Schönfeldt: *Elektrochem.* 1931, *37*, 734.

[16]) H. Remy: *Z. Elektrochem.* 1923, *29*, 365.

POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXVII. — THE ELECTRO-REDUCTION AND ESTIMATION OF NITRATES AND NITRITES

by M. TOKUOKA.

After the observations of J. Heyrovský and V. Nejedlý[1]) that nitrites may be estimated in acidified solutions and of S. Prát[2]) and J. Růžička,[3]) who found that nitrates produce a polarographic "wave" in the presence of higher-valent kations, the present author has undertaken a study of the quantitative determination of these radicles aiming at their simultaneous determination. During these researches several new important facts were observed, e. g. that also nitrites are reducible in neutral and alkaline solutions and that the presence of sulphate ions hinders this electro-reduction. From analytical reasons first solutions most suitable for the estimation of nitrates alone were investigated and then neutral solutions containing nitrite; finally conditions most favourable for the simultaneous determination of the two were looked for.

Estimation of nitrate.

It was surprising to find that anions composed of non-metallic elements are directly reducible at the dropping mercury kathode. That anions containing amphoteric elements, like zincate, plumbite, stannite, are easily reducible is well understood from the mobile equilibrium in which these anions are supposed to be split into simple metallic kations; the same applies to anions of complex cyanides e. g. of silver, cadmium or nickel. Yet the reduction of zinc-cyanides proceeds in a remarkable way, since there are three different deposition potentials observed, two of which have to be ascribed to a direct electro-reduction of a different complex anion, which cannot be in mobile equilibrium with simple kations of zinc. Still more curious is the fact that anions, like BrO_3', IO_3', which cannot be supposed to exist in solution in mobile equilibrium with their constituting imaginary kations Br^{+++++}, I^{+++++}, were found to be easily reducible; nitrate ions exhibit the same surprising behaviour also. Yet here the concentration of hydrogen or hydroxyl ions, which as a rule influences secondary reductions, produces no change; on the other hand, however, the concentration and valency of higher valent kations, such as $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $La^{\cdot\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, produces a distinct influence upon the value of the reduction potential.

---

[1]) J. Heyrovský and V. Nejedlý: *Collection 3*, 126 (1931).

[2]) S. Prát: *Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abderhalden.* Abt. III. A. II. 1413 (1928).

[3]) J. Růžička: *Dissertation, Charles University* (1932).

In consideration of these facts the investigations of the present author were first carried out on a series of solutions containing salts with various kations in order to find out a composition of the solution in which the "wave" due to the reduction of nitrate was suitably developed to furnish a quantitative measure. The solutions were investigated without driving out atmospheric oxygen, i. e. in an open beaker, a dilute solution of potassium nitrate being added by drops from a burette or graduated pipette.

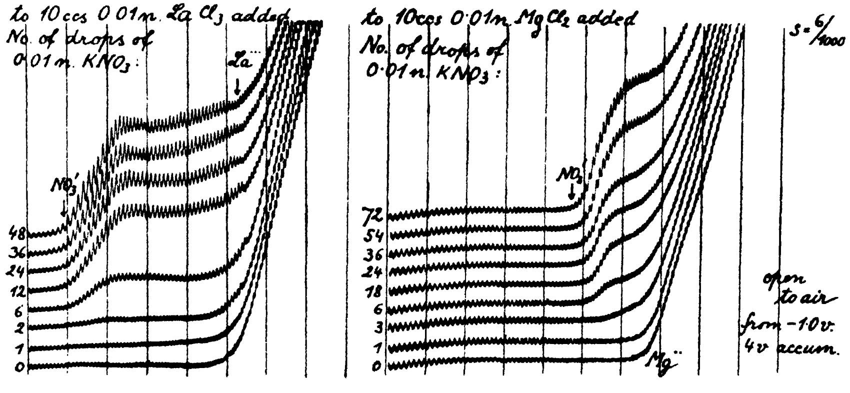


Fig. 1.

The current-voltage curves were obtained with the ordinary polarographic equipment. The specimens used for the preparation of solutions were the purest obtainable; their purity was, moreover, in each solution tested polarographically, the first curve registered being always that of the pure solution.

A systematic investigation of solutions, in which the concentrations of salts of the above named kations were varied, has shown that 0·01 to 0·1 n. solutions of lanthanum and magnesium chlorides are the most suitable medium, in which the "waves" due to the reduction of nitrates develop best. The concentration of the higher valent kation must be considerably greater than that of the nitrate ion, at least ten times. This is shown in Fig. 1., where the additions of small quantities of nitrates first produce "waves" proportional to the concentration of nitrate, which at greater concentrations cease to grow proportionally. Thus the upper curves show practically the same heights of saturation currents (or "waves"), whereas the lower curves show "waves" strictly in proportion to the addition of nitrate. Fig. 2. reproduces the proportional increase of the nitrate "wave" in 0·1 n. $LaCl_3$. Yet the form of this current-voltage curve is not very suitable for exact measurements of the diffusion currents, as it exhibits two "waves" in which the characteristic nitrate "wave" is difficult to distinguish.

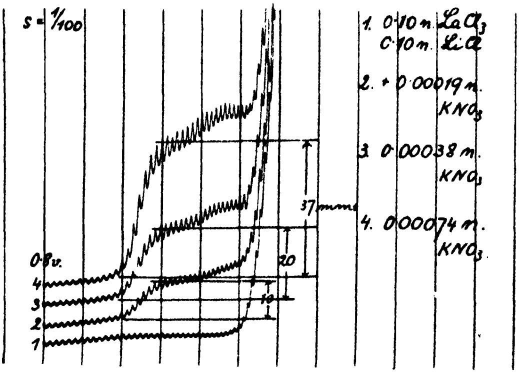


Fig. 2.

These curves were, however, all obtained from solutions electrolyzed open to the air; when air is expelled by a stream of hydrogen, the form of the "wave" is simple and its height easily measurable. Fig. 3. is given as an example of this; the excess of lanthanum chloride does not alter this shape of nitrate "wave".

The kathodic potential, at which this "wave" appears is, in solutions of lanthanum, — 1·2 volt, whereas in the presence of magnesium chloride it is — 1·8 to — 1·9 volt.

That this "wave" has indeed grown to its maximal height, which depends only on the diffusion velocity of the nitrate ion and on the number of faradays which one gram-anion consumes for its electroreduction is shown by the following consideration: The complete reduction, of the nitrate ion must require 8 faradays, according to

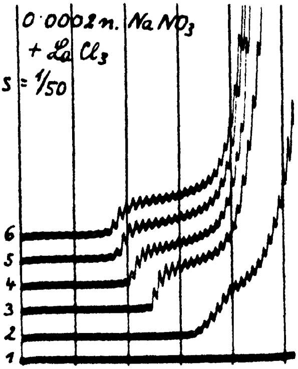


Fig. 3.

To 10 *ccs* of 0·0 *LiCl*, 0·0002 n. $NaNO_3$ added:

1. 0
2. 0·05
3. 0·25
4. 0·50
5. 1·00
6. 1·25 *cc* of 2 n. $LaCl_3$.

(In H_2 atmosphere; sensitivity = $^1/_{100}$).

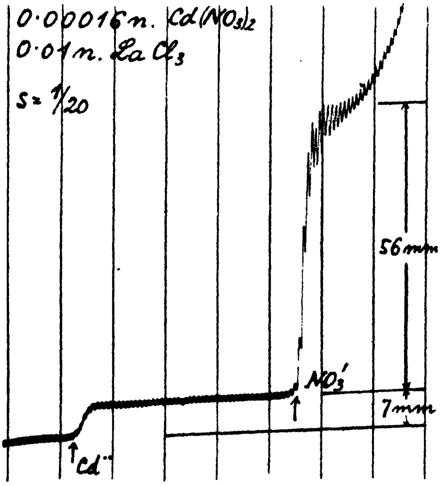


Fig. 4.

the equation: $N^{+V} + 8\ominus \rightarrow N^{-III}$. The diffusion velocity of the nitrate ion is — in the mixture used — about that of ordinary kations. Thus the "wave" due to complete reduction of the nitrate ion ought to be eight times larger than that due to the electro-deposition of the kation. Indeed — as shown in Fig. 4 — solutions of nitrates of thallium, lead, zinc and cadmium, when added to a 0·01 n. $LaCl_3$ solution in the atmosphere of hydrogen, caused on current-voltage curves two "waves", of which the second was 6 to 10 times higher than the first one.

The first saturation current is, of course, due to the deposition of the kation of heavy metal whilst the second is due to the reduction of the nitrate anion, which is present in an amount equivalent to the kation partner of the nitrate. Since one equivalent of each kation consumes 1 faraday of electricity and an equivalent of nitrate ion 8 faradays, the mean ratio of the heights of "waves", equal to eight, is easily understandable.

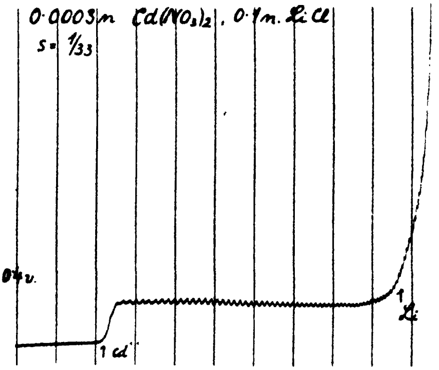


Fig. 5.

It is important that in these measurements the solution must contain an excess of a salt of higher valent kation, like $La^{\cdot\cdot\cdot}$ or $Mg^{\cdot\cdot}$, otherwise the nitrate reduction could not take place. To show this Fig. 5. is added, giving a curve of a solution of lithium chloride to which zinc nitrate or cadmium nitrate were added in the same manner as described in Fig. 4. Yet no nitrate "wave" appears, evidently because the divalent kation was not in excess and — moreover — that it was already deposited before the reduction potential of the nitrate anion was reached. Thus only kations of base metals may evoke the reduction of nitrate.

It is noteworthy that owing to the large quantity of electricity consumed per equivalent, the polarographic detection of traces of nitrates is 8 times more sensitive than in the case of kations.

Estimation of nitrite.

In the above mentioned communication on the estimation of nitrites[1]) the nitrites were stated to be not reducible in neutral and alkaline solutions. This is so, however, only if mono-valent kations are present in the solution. The present author noticed, that when salts of calcium, magnesium, strontium and especially of lanthanum were added to the solutions of alkali nitrites, distinct "waves" due to the reduction of nitrite anions appeared on current-voltage curves. Fig. 6. illustrates this behaviour, which closely resembles that described in the reduction of nitrates. These measurements were carried out with solutions open to the air, i. e. saturated with atmospheric oxygen. The form of waves, however, obtained under these conditions would not allow any quantitative measurement concerning the concentration of the nitrite. Solutions freed from oxygen were found in this respect much more favourable; the possibility of slow oxidation of nitrite to nitrate is in this case entirely removed and the sensitivity of the method may be considerably increased; the concentration most suitable for the development of "waves" was ascertained to be about 0·1 n. $LaCl_3$ in which the "waves" due to the reduction of nitrite were found to increase strictly in proportion to the amount of nitrite added. Fig. 7. shows this effect, in which a double "wave" form is conspicuous; the second increase of current is probably due

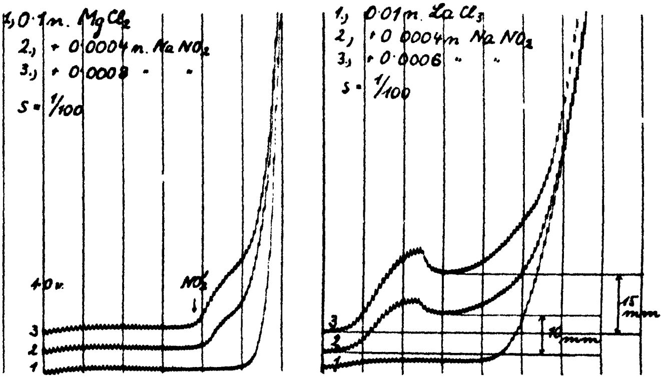


Fig. 6.

to the electro-deposition of ammonia, which is the reduction product of the first stage of reduction of the nitrite anion.

An estimation of the number of faradays required per gram-ion of nitrite was omitted, as the preparation of solutions, which would contain an amount of kations of heavy metals exactly equivalent to that of nitrite anions, seemed uncertain. It was assumed, that the number of 5 faradays, consumed according to previous determinatious by one mole of NO in acidic solutions, has to be increased, in the reduction of NO_2', to 6 faradays the reduction process being:

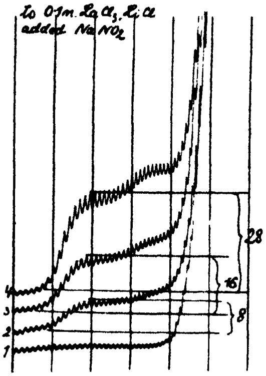


Fig. 7.

Curve 1: pure 0·1 n. $LaCl_3$, $LiCl$
Curve 2: added $NaNO_2$ $[NO_2'] = 0{\cdot}00020$ n.
Curve 3: $[NO_2'] = 0{\cdot}00039$ n.
Curve 4: $[NO_2'] = 0{\cdot}00074$ n.

$$NO_2' + 6\ominus + 6H^{\cdot} \rightarrow NH_3 + H_2O + OH'.$$

Simultaneous estimation of nitrate and nitrite.

A number of experiments were first performed in order to find a suitable mixture in which the nitrate "wave" could be differentiated from the nitrite "wave". Yet always in neutral or alkaline solutions the addition of the one sort of anions to the other caused merely an increase of the polarographic "wave"; an exception is the behaviour in a 0·01 to 0·03 molar $ThCl_4$ solution, in which the nitrite reduction evidently starts at a considerably more positive potential than that of nitrate. Yet here the dimension of the nitrate "wave" becomes indistinct, being evidently complicated by the deposition of hydrogen, which takes place owing to the great hydrolysis of thorium salts. This acidity also accounts for the development of the "nitrite wave", which is obviously merely due to the acidic reduction of nitrite i. e. of *NO*.

The increase of current due to the simultaneous reduction of both nitrate and nitrite is strictly additive, the height of the resulting "wave" being equal to the sum of the heights due to nitrate or nitrite alone. Fig. 8. illustrates this additivity. Here the height of the "wave" due to the presence of nitrite is always distinctly smaller than that due to nitrate, obviously since the former requires 2 faradays less for complete electro-reduction than the latter. A similar additive agreement as shown in Fig. 8. has been found in several other instances of nitrate and nitrite mixtures.

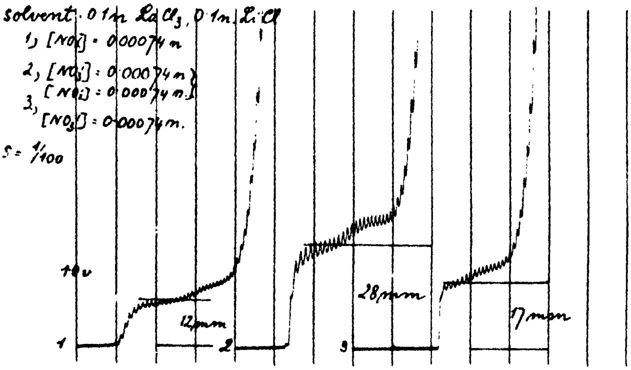


Fig. 8.

Next the problem occured to estimate in the mixture each sort of anion separately. The favourable circumstance has here been used that nitrites are decomposed by strong acids, yielding nitric oxide, whilst nitrate anions remain unchanged. Nitric oxide may then be conveniently estimated from the height of the "wave" its reduction to ammonia causes on the current-voltage curve of the acidified solution. We are thus able to determine approximately the sum of the amounts of nitrate and nitrite in the neutral or alkaline solution and find the concentration of nitrite from the electro-reduction after acidulation. This estimation may be, moreover, checked for the amount of nitrate by alkalization after all nitric oxide has been driven out of the solution by a prolonged passage of hydrogen. Such procedure has been tried several times with artificial mixtures containing known amounts of nitrate and nitrite and the quantitative polarographic results were found satisfactory.

It must not be forgotten in these determinations that the decomposition of the nitrite leads to an increase of the concentration of nitrate according to the reaction equation

$$3\,NaNO_2 + 3\,HCl \rightarrow 3\,NaCl + 2\,NO + HNO_3 + H_2O.$$

This makes the estimation of small quantities of nitrate in the presence of nitrite uncertain; however the determination of any trace of nitrite in a large amount of nitrate is polarographically easy.

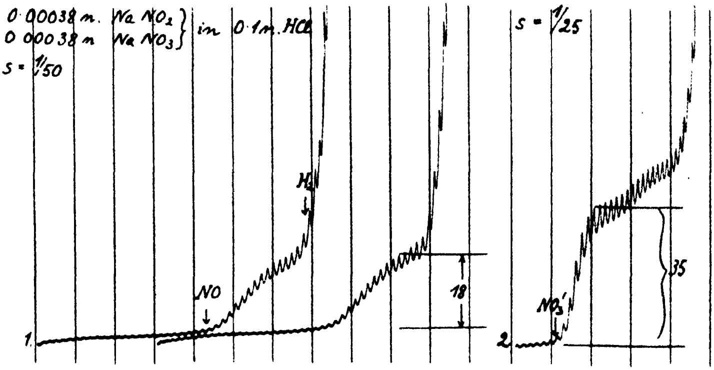


Fig. 9.

Curve 1: the solution in 0·1 n. HCl
Curve 2: after passage of hydrogen the solution was neutralized and $LaCl_3$ added.

Fig. 9. represents the simultaneous estimation of nitrite and nitrate, when both were present in a concentration 0·00038 n. The solution in 0·1 n. HCl showed the NO "wave" 18 *mms* high, when $^1/_{50}$ sensitivity was used. Thus with sensitivity $^1/_{100}$ the height of the "wave" would be 9 *mms*; in the same arrangement it has been found that a 0·0001 n nitrite solution in 0·1 n. HCl causes a "wave" 2·7 *mms* high.

Hence the nitrite solution under examination was 0·00034 n. Next a stream of hydrogen was passed through the acidic solution for several hours in order to expel all nitric oxide and the solution was neutralized. After addition $LaCl_3$ to this solution, whereby the volume became doubly increased, the height of the nitrate "wave" was 35·5 *mms* with the sensitivity $^1/_{25}$; thus with sensitivity $^1/_{100}$ the height of the "wave" would be 8·9 *mms*; in the same polarographic arrangement a 0·0001 n. nitrate solution yields a "wave" 4·5 *mms*. Hence the nitrate solution under examination was 0·00020 n. Since, however, by neutralization the original solution became twice diluted, the starting concentration of the nitrate appears to be 0·00040 n.; yet the amount of nitrate formed in acidulation of the nitrite has here to be subtracted, which was $^{1}/_{8} \times 0{\cdot}00034 = 0{\cdot}00008$ n. Hence the original amount of nitrate, determined polarographically, comes out to $0{\cdot}00040 - 0{\cdot}00008 = 0{\cdot}00032$ n.

Theoretical conclusions.

It remains to explain the mechanism of this very peculiar case of electroreduction of anions at the kathode. It is regarded as impossible that — in view of the large repulsive forces between a negatively charged electrode and an anion — anions could directly touch the kathode receiving 6 to 8 electrons; moreover it has to be taken into account that the reduction of anions takes place only in the presence of di- or tri-valent kations. The explanation, which is due to Professor J. Heyrovský, is that nitrate and nitrite anions are split in the strong electric field existing in the close proximity of the kathode into the constituting elementary ions, the kationic part of which is electro-reduced. The approach of these anions into the proximity of the kathode is facilitated by the high valency kations which are supposed to be adsorbed at the kathodic interface. The picture of such a reduction is then the following one: In the closest proximity of a polarized kathode there is a sudden drop of potential extending over a narrow layer, not more than an atomic diameter thick, due to the Helmholtz double layer; yet deeper into the solution extends a further drop of potential, much less steep and extending over several molecular layers, which is usually denoted as the "adsorption" or Freundlich's "electro-kinetic" potential, ζ. There is, thus, an electric field in the proximity of the kathode into which kations are drawn, dragging behind their partner-anions. The adsorption of monovalent kations, caused by these "adsorption" potentials, is nowise as great as the adsorption of di- or tri-valent kations (see Fig. 10), which latter are able to adsorb in a larger number and more deeply to the kathodic interface. Consequently the nitrate or nitrite anions are drawn the nearer to the surface of the kathode, i. e. the deeper into the intense electric field extending around the kathode, the higher the valency is of the kations present. The effect of the strong electric field on the particle NO_3' or NO_2' is to tear it into the elementary kations N^{+++++} or N^{+++} (see Fig. 10. *b*.), which at once receive from the kathode the requisite number of electrons, and oxygen anions, that join with water to form hydroxyl ions. The freshly formed particles N''' instantly join the kations present to form nitrides and may undergo hydrolysis to ammonia.

This view, based on the preferential adsorption of higher valency ions, is supported by the present author's observation, that the addition of a sulphate hinders the reduction of nitrates, causing the disappearence of the nitrate "wave" on the curve. The di-valent sulphate anions expel, no doubt, the nitrate anions from the proximity of the kathode being preferentially adsorbed to their high-valency kations.

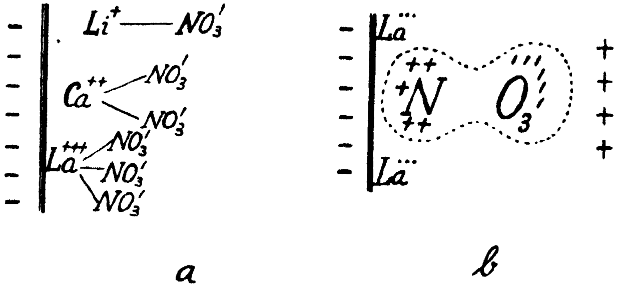


Fig. 10.

The author wishes to add that several of the points here mentioned are being examined more closely and will form the topic of a subsequent communication. Finally, he presents his best thanks to Professor J. Heyrovský, for his suggestions and criticism.

Received September 4th, 1932.

The Physico-Chemical Institute
of the Charles University,
Prague.

Summary.

The reduction of nitrates and nitrites at the dropping mercury kathode has been studied from current-voltage curves polarographically.

It has been ascertained that in neutral or alkaline solutions the reduction takes place only in the presence of di- or trivalent kations; in 0·1 n. $LaCl_3$ the reduction potential of nitrites or nitrates is at — 1·2 v. (from the calomel zero). Sulphate anions were found to hinder this reduction. The increase of current caused by the electroreduction of nitrate is eight-times as large as the current due to the

electro-deposition of an equivalent amount of metallic kation; hence NO_3' takes up 8 faradays yielding NH_3.

The saturation currents due to the reduction of nitrate or nitrite were found to be proportional to their concentration, which allows a quantitative estimation of nitrates or nitrites. The simultaneous estimation of both nitrates and nitrites is possible, as nitrites are decomposed by strong acids, yielding the electro-reducible NO; this method is especially suitable for the detection of small quantities of nitrites in nitrates.

The mechanism of the electro-reduction of these anions is sought in their splitting into elementary ions by the strong electric field existing in the proximity of the kathode, high-valency kations serving to drag the anions close to the kathodic interface.

SUR LA COMBUSTION LENTE DU 2-MÉTHYLTRICOSANE

par S. LANDA et J. POKORNÝ.

La combustion des hydrocarbures ne cesse de faire l'objet de nombreuses recherches. Si l'on se rend compte de la variété des buts poursuivis, le grand nombre des travaux relatifs à ce sujet est facile à expliquer.

Dans la nature, les hydrocarbures se trouvent accumulés en quantités très considérables et leur application, abstraction faite de l'alimentation des moteurs et de leur graissage, n'est en réalité que relativement limitée.

Dès lors, ils n'est point étonnant que l'on cherche des voies permettant de les transformer en corps nouveaux doués d'une réactivité plus prononcée et qui puissent constituer la matière première d'autres fabrications ou servir directement à la consommation. Naguère, notamment pendant la guerre, l'oxydation des hydrocarbures a été étudiée surtout dans le but de trouver les conditions optimum de la formation d'acides gras destinés à servir et ayant servi en réalité à la fabrication des savons.

Nous n'allons pas répéter ici ce que signale à ce sujet la littérature, l'un de nous l'ayant déjà fait en son temps.[1])

Dans ces dernières années, l'oxydation et la combustion lente des hydrocarbures a attiré, de plus, l'intérêt des chercheurs du domaine de l'automobilisme et on a commencé à les étudier encore à ce point de vue. Ainsi, Ch. Moureu et ses collaborateurs[2]) ont montré dans leurs recherches sur la combustion des hydrocarbures que certains phénomènes de détonation ayant lieu dans le cylindre des moteurs à explosion peuvent être interprêtés par la formation de peroxydes instables et explosifs qui déterminent la combustion de la phase gazeuse. P. Mondain-Monval et B. Quanquin,[3]) en opérant, à la température de 300° et au moyen de l'air, la combustion des vapeurs de pentane, hexane, octane et d'essence pour automobiles, purent observer dans les produits de combustion, à côté des aldéhydes, un peroxyde qui mettait en liberté l'iode de l'iodure de potassium, oxydait l'acide chromique en perchromique et donnait d'autres réactions des peroxydes. Ils constatèrent, de plus, qu'un mélange de peroxydes, porté à 200°, subit une décomposition explosive avec formation d'aldéhydes, notamment d'aldéhyde formique.

A notre tour, nous avons entamé l'étude de la combustion lente des hydrocarbures en vue d'élucider le mécanisme des combustions. Lors de la combustion lente de la paraffine du commerce nous obtenions des aldéhydes, des cétones, des alcools, des acides, sans parler d'autres produits.[4]) Vu que la paraffine du commerce constitue un mélange complexe d'hydrocarbures, nous étions en droit d'espérer que la combustion d'une paraffine nettement définie et de constitution connue donnerait un mélange de produits plus simple, et que son étude permettrait d'établir l'endroit où se serait fait la scission de la molécule. Dans ce but, nous sommes partis du triacontane normal, hydrocarbure à chaîne non ramifiée.[5]) Effectivement nous avons pu constater que parmi les produits de combustion lente de cet hydrocarbure manquent certains corps qui avaient été trouvés dans les produits dus à la combustion lente de la paraffine du commerce. Ainsi, malgré toute notre attention nous n'avons pu constater la présence de cétones et d'alcools. C'est ce qui nous a conduit à admettre que, selon toute vraisemblance, les cétones et les alcools se forment aux dépens des hydrocarbures à chaîne arborescente.

Dans le présent travail, nous démontrons que les cétones, et d'ailleurs aussi les alcools, prennent naissance, en proportion assez considérable, dans la combustion lente des hydrocarbures à chaîne ramifiée. Cela constitue en même temps la preuve que la paraffine naturelle du commerce n'est pas uniquement formée par un mélange de paraffines normales mais renferme encore des paraffines à chaîne arborescente. Cette preuve, nous l'avons donnée en soumettant à une combustion lente le 2-méthyltricosane.

Partie expérimentale.

Le 2-méthyltricosane nécessaire pour nos essais a été préparé par le procédé décrit par Landa et Riedel,[6]) c'est-à-dire par la synthèse de Grignard à partir du béhénate d'éthyle en passant par le méthyltricosanol.

Nous avons pu vérifier à cette occasion que le point de fusion 63° donné par Landa et Riedel pour le méthyltricosanol répond déjà au corps tout à fait pur, ainsi que l'a montré l'analyse élémentaire, le dosage du groupe oxhydryle et d'ailleurs la cristallisation répétée du produit.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1775 *gr*, CO_2 0·5281 *gr*, H_2O 0·2251 *gr*.

$C_{24}H_{50}O$: Calculé C 81·26 %, H 14·22 %, O 4·51 %.

Trouvé C 81·14 %, H 14·21 %, O 4·65 %.

Dosage de l'oxhydryle (Cerevitinov):

Substance: 0·1407 *gr*, CH_4 9·5 *cc* (21°, 759 *mm*).

$C_{24}H_{50}O$: Calculé 4·70 % OH.

Trouvé 4·79 % OH.

Par mélange du méthyltricosanol fondu avec le poids équivalent d'isocyanate d'éthyle nous avons préparé la phényluréthane correspondante. Le produit, devenu solide au dessiccateur, a d'abord été débarrassé de l'isocyanate de phényle par broyage réitéré avec du benzène, puis lavé à l'eau. Recristallisé dans l'eau, l'uréthane est en écailles blanches, luisantes. Son point de fusion constant est à 86°.

Dosage d'azote:

Substance: 12·676 *mgr*, N_2 0·341 *cc* (20°, 741 *mm*).

$C_{31}H_{55}O_2N$: Calculé N 2·96 %.

Trouvé N 3·05 %.

La combustion du méthyltricosane a été opérée à l'aide du dispositif décrit antérieurement[4]) avec cette différence cependant que les produits n'ont pas été recueillis directement dans l'eau mais refroidis d'abord à — 75° au moyen d'un mélange d'acide carbonique solide et d'alcool. Ce n'est que le flacon d'absorption terminal qui contenait une solution fraîchement préparée de bisulfite de sodium servant à capter les aldéhydes et méthylcétones les plus volatiles. Le poids total de méthyltricosane soumis à la combustion lente était de 500 *gr*. La combustion de 250 *gr* de cet hydrocarbure exigeait 2 heures environ. Le ballon muni de méthyltricosane a d'abord été porté à 280°, puis, au moyen d'une trompe, on a fait passer l'air dans l'appareil jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans le ballon que 12 *gr* (5 % environ) d'une matière foncée. Comme produits, nous avons obtenu 490 *gr* d'une huile et 110 *gr* d'un liquide aqueux à odeur pénétrante, à côté de l'acétone et des autres corps recueillis dans la solution bisulfitique.

Ce qui surprend, c'est la forte proportion d'eau formée dans cette combustion. Le liquide aqueux renfermait, à côté de l'aldéhyde acétique, une proportion considérable d'aldéhyde formique. Après que le récipient renfermant le dit liquide aqueux fût sorti du mélange réfrigérant, et notamment quand son contenu a été soumis à la rectification, la quantité de formaldéhyde dégagée était si considérable qu'une odeur pénétrante a envahi tout le laboratoire.

Lors de la rectification au moyen d'une colonne Widmer il passait, vers 20°, une petite quantité d'un liquide à odeur aldéhydique, d'acétaldéhyde.

La deuxième rectification a fourni 5 *gr* d'une fraction passant entre 44 et 65°, 2 *gr* d'une fraction bouillant entre 65 et 80°.

La fraction passant de 44 à 65°, présentant elle aussi une forte odeur d'aldéhyde, a été oxydée par un excès d'oxyde d'argent: elle a donné du propionate d'argent. Dans le liquide non attaqué par Ag_2O on a pu déceler l'alcool méthylique par transformation successive en iodure de méthyle et iodure de triméthylphénylammonium (les cristaux de ce dernier fondaient entre 208 et 211°). Dans une autre portion du dit distillat la présence d'alcool méthylique a été prouvée par chauffage (prolongé à 12 heures) avec du chlorure de *p*-nitrobenzoyle, ce qui fit passer l'alcool en question à l'état de *p*-nitrobenzoate de méthyle. Après évaporation à sec, le résidu a été repris dans l'éther, la solution a été lavée à la soude caustique, puis débarrassée du solvant par distillation. Les cristaux séparés, recristallisés trois fois dans l'éther de pétrole, fondaient entre 95° et 96°, ce qui est le point de fusion du *p*-nitrobenzoate de méthyle.

Dans une autre portion du distillat non altéré par l'oxyde d'argent nous avons démontré la présence *d'acétone*, d'une part, par la formation d'iodoforme sous l'action simultanée d'iode et d'ammoniaque, d'autre part, par la formation d'indigo en présence d'aldéhyde *o*-nitrobenzoïque et de soude caustique à 15%, et, enfin, par la coloration violette produite après addition d'une solution ammoniacale de sulfate d'ammonium et d'une solution à 20% de nitroprussiate de sodium.

La fraction 65—80° a d'abord été oxydée par l'oxyde d'argent, puis, la réaction terminée, soumise à la distillation. Dans la portion volatile on a recherchés la présence d'alcool éthylique. Toutefois, cet alcool était absent, car le distillat ne donnait absolument pas d'iodoforme. Le sel d'argent obtenu par l'oxydation a été décomposé au moyen d'acide sulfurique dilué (1 : 100), l'acide mis en liberté a été distillé dans un courant de vapeur d'eau. Dans le distillat neutralisé le sel argentique a été précipité de nouveau. Vu qu'il noircissait (acide formique), il a été chauffé à l'ébullition, pendant un temps prolongé, avec de l'eau, décomposé ensuite de nouveau, distillé dans un courant de vapeur, neutralisé et, enfin, précipité par l'azotate d'argent. Après lavage à l'eau froide le sel a été desséché au-dessus de H_2SO_4 et analysé.

Substance: 0·2959 *gr*, *Ag* 0·1636 *gr*.
$C_4H_8O_2$: Calculé *Ag* 55·34%.
Trouvé *Ag* 55·30%.

La fraction bouillant au-dessus de 80° renfermait principalement l'acide formique.

Fraction huileuse.

De cette fraction, 5 *gr* environ ont passé dans le carbonate de potassium. L'huile débarrassée des acides a été distillée dans le vide de 11 *mm* de mercure. 10 *gr* ont passé au-dessous de 110°, 25 *gr* entre 110 et 150°; le résidu bouillant au-dessus de 150° a été distillé dans le vide avancé de 0·002 *mm* de mercure. Cette distillation, pendant laquelle le thermomètre marquait 142—156°, nous a fourni 120 *gr* d'une huile composée pour plus de la moitié de méthyltricosane inaltéré. Le résidu dans le ballon distillatoire renfermait, lui aussi, principalement du 2-méthyltricosane.

Les fractions obtenues lors de la distillation dans le vide ont été agitées avec une solution fraîchement préparée de bisulfite de sodium. Les combinaisons bisulfitiques ont été séparées de l'huile, lavées successivement à l'alcool et à l'éther, puis décomposées à chaud au moyen de potasse carbonatée. Après lavage à l'eau elles ont été oxydées par une suspension d'oxyde d'argent dans l'eau. L'oxydation terminée, la distillation de chacun des produits d'oxydation a fourni une faible quantité d'un liquide insoluble dans l'eau dont l'analyse n'était toutefois pas possible faute de substance. Les sels d'argent obtenus dans l'oxydation au moyen de Ag_2O ont été purifiés de la manière indiquée plus haut à propos de l'acide butyrique. La fraction bouillant au-dessous de 110° a donné un sel argentique renfermant 49·88% d'argent, celle qui passait entre 110 et 150°, un sel à 45·46% d'argent, celle enfin obtenue dans le vide avancé, un sel à 24 90% d'argent.

On voit que la fraction huileuse contient des aldéhydes. Toutefois, leur quantité était si faible qu'elle ne permettait pas leur séparation en espèces chimiques.

Analyse élémentaire des huiles débarrassées des aldéhydes:

fraction passant au-dessous de 110° sous 11 *mm* de *Hg*:

C 81·93%, *H* 13·68%, *O* 4·39%,

fraction passant de 110 à 150°:

C 79·23%, *H* 12·10%, *O* 8·68%,

fraction obtenue dans le vide avancé:

C 80·86%, *H* 12·89%, *O* 6·15%.

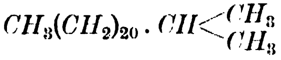
Dans toutes ces fractions nous avons recherché, après élimination des aldéhydes, la présence des cétones, et cela à l'aide de phénylhydrazine récemment distillée. Nous observions il est vrai un faible trouble laiteux, mais il nous a été impossible d'obtenir aucune hydrazone cristallisée. La formation d'une faible quantité d'eau pourrait être expliquée par la présence de cétones supérieures, mais il nous paraît plus vraisemblable que le traitement au bisulfite n'a pas écarté intégralement les aldéhydes.

Nous avons, de plus, recherché la présence d'alcools supérieurs. Les huiles traitées au bisulfite ont été additionnées d'isocyanate de phényle dans des verres à essais munis de fermetures au chlorure de calcium. Le mélange était régulièrement accompagné d'un faible dégagement de chaleur, mais nous n'avons pas réussi à isoler d'uréthane cristallisé. Toutefois, la présence de OH a pu être prouvée par la méthode de Cerevitinov.

Ainsi, dans la fraction bouillant entre 110 et 150° (après traitement au bisulfite) nous avons dosé $1{\cdot}15\,^0/_0$ de OH, dans celle obtenue dans le vide avancé, $0{\cdot}87\,^0/_0$ de OH.

Résumé:

Le but de la présente étude a été d'établir si la combustion lente du 2-méthyltricosane



$$CH_3(CH_2)_{20}\cdot CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

fournirait de l'acétone qui devrait se former à partir de sa chaîne latérale:

Dans les produits de cette combustion l'acétone a été déterminée d'une manière irréfutable. La proportion d'acétone recueillie (2 *gr*) n'est que peu considérable. Si l'oxydation de la chaîne latérale en acétone était quantitative, les 480 *gr* de 2-méthyltricosane mis en œuvre auraient dû fournir 82 *gr* environ d'acétone. Même en tenant compte de ce que l'huile obtenue dans le vide avancé, et cette fraction était en proportion prépondérante, renfermait une bonne moitié de son poids en 2-méthyltricosane, on doit avouer que la proportion d'acétone extraite est très faible malgré que la structure de l'hydrocarbure mis en réaction soit très favorable à la formation de la cétone en question.

Dès lors, on conçoit aisément que la combustion du triacontane, hydrocarbure à chaîne normale, c'est-à-dire non ramifiée, ne fournisse pas d'acétone (au moins pas en quantité décelable).

Vu que la combustion lente de la paraffine naturelle nous a fourni des quantités considérables d'acétone,[5]) nous sommes en droit d'admettre que cette paraffine est un mélange d'hydrocarbures non seulement à chaîne normale mais encore arborescente. De même que chez le triacontane normal, dans la combustion lente du 2-méthyltricosane la molécule se scinde simultanément à plusieurs endroits, car la décomposition fournit des aldéhydes à nombre différent d'atomes de carbone.

Institut des combustibles
à l'École Polytechnique tchèque de Prague
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie.

1) *Bull. Soc. chim.* 1928 p. 10; *Comptes rendus* t. 186 p. 589 et t. 187 p. 948.
2) *Comptes rendus* t. 189 p. 761.
3) *Comptes rendus* t. 190.
4) *Comptes rendus* t. 186 p. 589 et *Bull. Soc. chim.* 1928 p. 589.
5) *Comptes rendus* t. 187 p. 948.
6) *Collection* 1930 p. 520.
7) *Bull. Soc. chim.* 1928 p. 10.

B. STEHLÍK:

BIBLIOGRAPHIE DES PUBLICATIONS CHIMIQUES TCHÉCOSLOVAQUES.*)

BIBLIOGRAPHY OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL PUBLICATIONS.*)

J. Babička: Použití analysy se rtuťovou kapkovou katodou ke stanovení proteinů. (Application of the mercury dropping cathode in the analytical estimation of proteins.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [38].

J. Baborovský: Korpuskulární teorie hmoty. (The corpuscular theory of matter.) (A review.) *Dvacáté století*, *III*, Praha 1931, 271.

J. Baborovský: Fysikální chemie ve XX. století. (Physical chemistry in the XX. century.) (A review.) *Dvacáté století*, *III*, Praha 1931, 462.

J. Baborovský and O. Viktorin: Electrolytic water transport in barium chloride solutions. *Collection* 1932, *4*, 155.

J. Baborovský, O. Viktorin and A. Wagner: The hydration of some ions in 0·1-molar solutions. *Collection* 1932, *4*, 200.

F. Bílek: Sur quelques catalyseurs de la croissance et de la calcification des os chez les animaux. *Věstník Čs. Akad. zeměd.* 1932, *8*, 363.

A. Bláha and F. Schacherl: A preliminary note on the influence of sulphur dioxide on the glow of phosphorus. *Collection* 1932, *4*, 69.

B. Brauner and E. Švagr: A physico-chemical study of the rare earth sulphates. *Collection* 1932, *4*, 49.

R. Brdička a M. Pavlík: Automatické registrování extinkčních křivek absorpčních spekter roztoků. (Automatic recording of extinction curves of the absorption spectra of solutions.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [12].

J. Brzek: Vliv některých látek na intensitu zabarvení cukerných roztoků při čeření a saturaci. (Influence of some substances on the

---

*) Voir la page 188 du tome 1 de ce journal.

*) See p. 188 of vol. 1 of this journal.

intensity of the coloration of sugar solutions in clearing and saturation.) *Listy cukrovar.* 1931, *50*, 266, 273.

B. **Bürgl**: Elektrokinetický potenciál na keramickém diafragmatě a na pergamenové membráně metodou proudových potenciálů. (The electrokinetic potential on a ceramic diaphragm and on a parchment paper membrane measured by the method of streaming potentials.) *Práce Mor. přírodověd. spol.* 1931, *7*, [1].

E. **Bureš**: Organické sloučeniny fosforu, jejich chemické složení a význam i účinek fysiologický. (The organic compounds of phosphorus, their chemical composition and physiological importence and action.) (A lecture.) *Almanach II. sj. slov. lékárníků*, Praha 1931, 124.

E. **Bureš** and F. **Fink**: Sapo kalinus. *Čas. čs. lékárnictva* 1932, *12*, 29.

A. **Dolinek**: O kolorimetrickém stanovení malých množství cukrů a kvantitativním vyjádření šťav Šanderovým fotometrem. (Colorimetric estimation of small amounts of sugars and quantitative expression for the content of juices as measured by the Šandera photometer.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 595.

A. **Dorabialska**: Études microanalytiques dans le domaine des corps radioactifs. (Conférence.) *Chem. listy* 1932, *26*, 263.

L. **Dostál**: Studie saturací s vracením kalné šťávy. IV. Srovnání saturace Pšeničkovy a Hrudovy. V. Vliv vracení kalu. (Studien der Saturationsverfahren mit Rückführung des Schlammsaftes. IV. Vergleich der Saturationen nach dem Pšenička und Hruda. V. Einfluß der Schlammrückführung.) *Listy cukrovar.* 1931, *50*, 197; 1932, *50*, 215. *Z. Zuckerind. Czechoslov.* *56*, 265, 425.

J. V. **Dubský** et A. **Langer**: Composés complexes du cobalt avec la diphényl-éthylènediamine. *Collection* 1932, *4*, 193.

V. **Ettel** et A. **Kohlík**: Sur les composés β-oxyéthylsulfonium. *Collection* 1931, *3*, 585.

A. **Formánek**: Příprava fenolátů, m. kresolátů a guajakolátů s některými kovy. (Preparation of phenolates m-cresolates and guaiacolates of some metals.) (A lecture.) *Almanach II. sj. slov. lékárníků*, Praha 1931, 186.

J. **Formánek**: Beitrag zur Wärmetechnik der Braunkohlentrocknung nach dem Fleißnerschen Verfahren. *Braunkohle* 1931, *30*, 874.

J. **Frejka**: Pokroky chemie organické. (Progress of organic chemistry.) (A lecture.) *Sborník matem.-přírodov. kursů pro středošk. prof.*, Brno 1931, 115.

A. Glazunov, O. Rada et L. Balcar: Vitesse de cristallisation linéaire (KG) de l'argent cathodique lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse d'azotate d'argent. *Chem. listy* 1932, *26*, 12.

B. Gosman: Redukce kyseliny siřičité na rtufové kapkové katodě. (Reduction of sulphurous acid at the mercury dropping cathode.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [17].

B. Gosman: O zkoušení etheru pro narcosi novou fysikálně-chemickou methodou. Polarografická studie. (Testing the ether pro narcosi by a new physico-chemical method. A polarographical study.) *Almanach II. sj. slov. lékárníků*, Praha 1931, 108.

B. Gosman and J. Heyrovský: Analysis of petroleum and its distillates for reducible substances and adsorbable matter by means of the polarographic method with the dropping mercury cathode. *J. Amer. Electrochem. Soc.* 1931, *27*, IV.

R. Hac et K. Kámen: Le carbonate de thallium comme étalon titrimétrique. *Collection* 1932, *4*, 145. *Chem. listy* 1932, *26*, 6.

K. Hamák: O výrobě radia. (Manufacture of radium.) (A review.) *Dvacáté století, III*, Praha 1931, 310.

J. Hampl: Zur Frage der Titanbestimmung in den mährischen Böden. *Věstník Čs. Akad. zeměděl.* 1931, *7*, 924.

A. Hamzík a O. Wagner: Lékařská chemie. Učebnice pro mediky a příručka pro lékaře. Díl IV. Biochemie. (Medical chemistry. A textbook for medical students and manual for physicians. Vol. IV. Biochemistry.) Praha 1932, pp. 428.

H. Hauptmann und J. Novák: Gitterkonstanten einiger Verbindungen vom Spinelltypus. *Z. physical. Chem.* 1932, *B 15*, 365.

O. F. Honus: K termochemii portlandského cementu. (Thermochemistry of portland cement.) *Zprávy Čs. keram. spol.* 1931, *2*.

V. Hovorka: O reakci kyseliny jodičné, resp. jodičnanů alkalických s kyselinou fosfornou, fosforitou a jejich solmi. (Sur la réaction entre l'acide iodique (les iodates alcalins) et les acides hypophosphoreux, phosphoreux ou leurs sels.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*.

V. Hovorka: Dosage iodométrique des acides hypophosphoreux et phosphoreux. *Chem. listy* 1932, *26*, 19.

J. Hýbl: Výparné teplo kapalin. (Heat of evaporation of liquids.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [22].

J. B. Chloupek and V. Z. Daneš: Solubilities and activity coefficients of silver sulphate in certain salt solutions. *Collection* 1932, *4*, 8.

J. B. Chloupek and V. Z. Daneš: The activity coefficients of

silver ion in aqueous solutions of some strong electrolytes. *Collection* 132, *4*, 124, 165.

J. B. Chloupek a V. Z. Daneš: O korosi kovů. (On the corrosion of metals.) *Chem. Obzor* 1932, *7*, 49.

D. Ilkovič and G. Semerano: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXV. Incresed sensitivity of microanalytical estimations by a compensation of current. *Collection* 1932, *4*, 176.

A. Jílek et J. Kofa: Dosage du titane à l'état de bioxyde au moyen de carbonate de guanidine en milieu tartrique. *Collection* 1932, *4*, 72.

A. Jílek et J. Kofa: Sur le dosage pondéral, au moyen de carbonate de guanidine, du glucinium et sa séparation d'avec $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, WO_4'', MoO_4'', VO_4''', CrO_4'', AsO_3''', SbO_3''' et $Cu^{\cdot\cdot}$. *Collection* 1932, *4*, 97.

A. Jílek und J. Kofa: Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Berylliums und seine Trennung von Aluminium durch Guanidincarbonat. *Z. analyt. Chem.* 1932, *87*, 422.

A. Jílek et V. Vicovský: Application de l'oxyquinoléine, de la strychnine, de la brucine et de la quinoléine à la séparation du vanadium d'avec l'arsenic. *Chem. Listy* 1932, *26*, 16.

R. Jirkovský: Rozšíření radioaktivních prvků v přírodě. (Distribution of radioactive elements in nature.) (A review.) *Dvacáté století, I*, Praha 1931, 415.

W. Kemula: Příčiny polarisace při elektrolyse roztoků rtuťnatých. (Causes of polarization in the electrolysis of mercuric salt solutions.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [25].

Z. F. Klan: Microchemical reactions of scopolamine. (A review.) *Čas. čs. lékárnictva* 1932, *12*, 91.

K. Komárek: Pokroky analytické chemie ve XX. století. (Progress of analytical chemistry in the XX. century.) (A review.) *Dvacáté století, III*, Praha 1931, 419.

V. Konn: O využití kysličníku uhličitého při saturaci. (Über die Ausnützung des Kohlendioxyds bei der Saturation.) *Listy cukrovar.* 1931, *50*, 173. *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1932, *56*, 452.

O. Kopecký: In welchem Maße erhöht sich die Polarisation des Rübenbreies durch Zerreibung der Rübe zu Rübenbrei, Durchmischung und Eintrocknung des Breies. *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *56*, 81.

F. Kornalík: Chemie výživy moderního člověka. (Modern nutrition chemistry.) (A review.) *Dvacáté století, III*, Praha 1931, 491.

J. Koštíř: Pokroky organické chemie ve XX. století. (Progress of organic chemistry in the XX. century.) (A review.) *Dvacáté století, III*, Praha 1931, 445.

J. Koštíř: Toxikologie. (Toxicology.) (A review.) *Dvacáté století, III*, Praha 1931, 457.

F. Kozmál: The hydrogen ion concentration and the significance of its determination in the paper and cellulose industry. *Chem. Obzor* 1932, *7*, 52, 73.

J. Krejčí and F. Schacherl: Influence of chlorine and bromine on the glow of phosphorus. *Collection* 1932, *4*, 107.

J. H. Křepelka: Atomová váha arsenu. I. část. Analysa chloridu arsenitého. (Atomic weight of arsenic. Part I. Analysis of arsenious chloride.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [20].

J. H. Křepelka et B. Rejha: L'anhydride et les hydrates de sulfate de manganèse. *Chem. Listy* 1932, *26*, 165, 189.

V. Křepelka: Methods of manufacture of several important azo-dye-intermediates of the benzene and naphtalene-series. *Sborník Masaryk. akad. práce* 1932, *6*, [3], 1.

V. Kubelka: Dédoublement enzymique des albuminoîdes. (Conférence.) *Chem. Listy* 1932, *26*, 49, 69, 95.

V. Kubelka und K. Ziegler: Freie Säuren bei der Analyse von pflanzlichem Leder. IV, V. *Collegieum*, 1931, 876; 1932, 63.

V. Kunzl: A linear dependence of energy levels on the valency of elements. *Collection* 1932, *4*, 213.

S. Landa et A. Kejvan: Synthèse du 2-11-diméthyldodécane et du 2-19-diméthyleicosane. *Chem. Listy* 1932, *26*, 41.

B. Lazar: Vliv fysikálních a chemických změn na výsledek konduktometrického stanovení popela v surovém cukru. (Der Einfluß physikalischer und chemischer Anwendungen auf das Ergebnis der konduktometrischen Aschebestimmung bei Rohrzucker.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 601. *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *56*, 465.

K. Lesničenko: The iodometrical determination of acetone. *Chem. obzor* 1932, *7*, 4.

K. Lesničenko: Dosage de ClO_3' dans les azotates, *Chem. listy* 1932, *26*, 260.

J. Lukas: Contribution titrage du sulfite par l'iodide. *Chem. listy* 1932, *26*, 26.

R. Lukeš: O účinku činidla Grignardova na *N*-methylpyrrolidon. Nová synthesa substituovaných pyrrolinů. (On the action of Grignard's reagent on *N*-methylpyrrolidon. A new synthesis of the substituted pyrrolines.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [45].

R. Lukeš: Sur la stabilité des pyrrolones vis-à-vis de l'eau. *Collection* 1932, *4*, 81.

R. Lukeš: Action du réactif de Grignard sur les pyrrolones. Synthèse générale des pyrrols 1.2.5-trisubstitués. *Collection* 1932, *4*, 181.

R. Lukeš a V. Prelog: O konstituci arylamidů kyseliny levulové. Převedení l-fenyl-2-methyl-2-hydroxy-6-oxo-tetrahydropyrrolu v anilid kyseliny levulové. (Sur la constitution des arylamides de l'acide lévulique. Transformation du 1-phényl-2-méthyl-2-hydroxy-6-oxo-tétrahydropyrrole en anilide lévulique.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [39].

B. Macků: Affinity of chemical reactions. *Pub. Fac. Sci. Univ. Masaryk* 1932, (151).

A. Majtrich: Příspěvek k teorii iniciace. I. O chemickém rozkladu iniciátorů. (Contribution to the theory of initiation. I. Chemical decomposition of initiators.) *Sborník Masaryk. akad. práce* 1932, *6*, (3), 35.

A. Majtrich: Sur la surpressage des initiateurs, l'accélération et la détermination de la charge limite. *Sborník Masaryk. akad. práce* 1932, *6*, (3), 52.

A. Majtrich: Příprava některých výbušných látek a určení chloru resp. dusíku v nich. (Preparation of some explosives and estimation of chlorine and nitrogen contained in them.) *Sborník Masaryk. akad. práce* 1932, *6*, (3), 70.

B. Maláč: Zur Frage des Titans in den mährischen Böden. II. Mitteilung. *Věstník Čs. Akad. zeměděl.* 1932, *8*, 111.

V. Maštalíř: Melasa jako základní roztok pro studium cukrovarské adsorpce. I. Kolorimetr. Příprava roztoku. II. Filtrace. Vliv *pH.* (Melasse als Grundlösung für das Studium der Adsorption in der Zuckerfabrikation. I. Kolorimeter. Bereitung der Lösung. II. Filtration. Einfluß des *pH.*) *Listy cukrovar.* 1931, *50*, 181, 205. *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *56*, 205, 337.

V. Matula: Radioaktivita a radioaktivní látky. (Radioactivity and radioactive substances.) (A review.) *Dvacáté století, III*, Praha 1931, 291.

V. Matula: Dobývání radia v Jáchymově. (Production of radium in Jáchymov.) (A review.) *Dvacáté století, III*, Praha 1931, 320.

V. Matula: Obecná a neústrojná chemie ve XX. století. (General and inorganic chemistry in the XX. century.) (A review.) *Dvacáté století, III*, Praha 1931, 385.

V. Michl: Contribution à l'étude du dosage des composés organiques par le mélange chromique. *Čas. čs. lékárnictva* 1932, *12*, 57.

J. Milbauer: Studie o výrobě vegetabilního uhlí. Část první. Působení aktivátoru chloridu vápenatého. (A study of the manufacture of vegetable coal. Part. I. Influence of the calcium chloride activator.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [3].

V. Morávek: Biochemie des Rous-Sarkoms der Hühner. II. Biochemie. 1. Trockensubstanz und Asche. 2. Natrium. *Z. Krebsforschung* 1932, *35*, 492, 509.

A. Němec und A. Koppová: Über ein neues Schnellverfahren zur Bestimmung der Stickstoffbedürftigkeit der Böden durch chemische Analyse. *Z. Pflanzenernähr. Düngung* 1932, *A 23*, 14.

A. Nemejsová: Les effects inverses combinés des rayons X et des rayons cathodiques. *Č. matem. fys.* 1932, *61*, 161.

T. Nemes: Über den Mechanismus des hemmenden Einflusses des Kohlenmonoxydes auf die Saturationsgeschwindigkeit. *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *56*, 385.

T. Nemes: Konduktometrické sledování a odstraňování mravenčanu vápenatého z roztoku v průběhu celé saturace. (Die konduktometrische Bestimmung der Entfernung von Calciumformiat aus der Lösung während der ganzen Saturation.) *Listy cukrovar.* 1931, *50*, 393. *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *56*, 388.

R. Ofner: Jodometrické stanovení invertního cukru v produktech cukrovarnických. (Die jodometrische Bestimmung des Invertzuckers in den Produkten der Zuckerfabrikation.) *Listy cukrovar.* 1932, *50*, 270, 278. *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1932, *56*, 249.

A. Okáč: Mikroelektrolytische Kupferbestimmung in ammoniakalischer Lösung. *Z. analyt. Chem.* 1932, *88*, 108.

A. Okáč: Mikroelektrolytische Nickel- und Kobaltbestimmung. *Z. analyt. Chem.* 1932, *88*, 189.

F. Pavlíček: Chemie uhlí, díl II. Koksárenství a nízkotepelná destilace, část 2. (Chemistry of coal, vol. II. Coke making and low temperature distillation, part 2.) Praha 1931.

O. J. Pollák: Stanovení kyseliny močové v krvi. (Estimation of uric acid in blood.) *Práce Mor. přír. spol.* 1932, *7*, [10].

J. Pospíšil: Chemisch-technische Kontrolle der Krystallsodaerzeugung. *Chem.-Ztg.* 1931, *55*, 902.

J. Pospíšil: Essais des enduits de nickel. *Chem. listy* 1932, *26*, 287.

V. Prelog: O sapogeninu řepy cukrové. (On the sapogenin of the sugar beet.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [44].

V. Prelog et G. J. Dříza: Sur les bis-halogénoéthylamines. II. *Collection* 1932, *4*, 32.

V. Prelog, G. J. Dříza et V. Hanousek: Sur les bis-β-halogénoéthylamines. *Collection* 1931, *3,* 578.

E. Přibyl: O ptomainech. (On the ptomaines.) *Zvěrolék. obzor* 1931, *24,* 336.

O. Quadrat a J. Korecký: Komplexní organické sloučeniny s hydroxydem hlinitým. (Complex organic compounds with aluminium hydroxide.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40,* [19].

V. Santholzer: Význam radioaktivity pro dějiny zeměkoule. (Importance of radioactivity in the history of the earth.) (A review.) *Dvacáté století, I,* Praha 1931, 423.

V. Santholzer: Bude možno rozbíjeti prvky a hmotu? Moderní transmutace prvků. (Modern transmutation of elements.) *Dvacáté století, III,* Praha 1931, 308.

G. Semerano: Il polarografo, sua teoria e applicazioni.*) Padova 1932, pp. 207.

F. Schacherl: O prvcích a některých novějších sloučeninách. (On some new elements and compounds.) (A lecture.) *Sborník matem.-přírodov. kursů pro středošk. prof.,* Brno 1931, 135.

F. Schultz: Note on the quantitative determination of bromine in organic substances. *Collection* 1932, *4,* 20.

J. Slávik: Action d'une chaleur douce sur la composition chimique du bois. *Chem. listy* 1932, *26,* 211.

L. Smolík: A contribution to the knowledge of the chemical nature of soil colloids. *Věstník Čs. Akad. zeměděl.* 1932, *8,* 19.

L. Smolík: The buffer capacity of the soils and of colloidal clay. *Věstník Čs. Akad. zeměděl.* 1932, *8,* 493.

V. Staněk: O použití bisulfitu sodného k síření. (Über die Verwendung vom Natriumbisulfit zur Saftschwefelung.) *Listy cukrovar.* 1931, *50,* 149. *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1931, *55,* 142.

V. Staněk: Návody k analysám cukrovarnickým. II. vyd. (Introduction to analyses required in sugar manufacture. II. Ed.) Praha 1931, pp. 47.

V. Staněk und T. Nemes: Über eine mikroanalytische methode zur Identifizierung organischer Stoffe. *Z. Zuckerind.* 1932, *56,* 390.

V. Staněk a K. Šandera: Určování objemové váhy rafinády. (Bestimmung des Volumgewichtes der Saccharose.) *Listy cukrovar.* 1931, *50,* 635. *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1932, *56,* 396.

B. Sucharda: Nepřetržitá extrakce vodných suspensí drog jako pomůcka jejich kvantitativního rozboru. (A continuous extraction of the water suspensions of drugs as an aid in their quantitative analysis) *Almanach II. sj. čs. lékárníků*, Praha 1931, 101.

---

*) An Italian monograph on mainly Czechoslovak scientific work.

J. Šána: Odbarvování cukrovarských roztoků aktivním uhlím s přídavkem filtračních hmot. (Decolorization of the solutions, formed in sugar manufacture, by active charcoal with addition of filtering substances.) *Listy cukrovar.* 1931, *50*, 107.

J. Šána: Die kombinierte Anwendung von Entfärbungskohle in der Zuckerfabrikation. *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1932, *56*, 401.

K. Šandera: Zjednodušená konduktometrická metoda k určování afinovatelnosti surových cukrů. (A simplified conductometric method for the estimation of the refinability of raw sugars.) *Listy cukrovar.* 1931, *50*, 157.

J. Šebor: Déduction théorique de la loi de dilution de J. H. van't Hoff. *Chem. Listy* 1932, *26*, 234.

A. Šimek: Chemická vazba. (Chemical binding.) (A lecture.) *Sborník matem.-přírodov. kursů pro středoškol. prof.*, Brno 1931, 153.

V. Škola: O manitovém kvašení nevyslazených řízků. (On the mannite fermentation of the unextracted beet chips.) *Listy cukrovar.* 1931, *50*, 165.

S. Škramovský: O použití kyseliny salicylové jako acidimetrického standardu. (On the use of salicylic acid as an acidimetric standard.) *Almanach II. sj. slov. lékárníků*, Praha 1931, 84.

J. Špíchal: Radioaktivita dislokací na Příbramsku. (Radioactivity of dislocations in the Příbram mine district.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [24].

O. Turek: Le 2,4,6-trinitro-1,3,5-triazidobenzène, nouvel explosif d'amorçage. *Chim. et ind.* 1931, *26*, [4]. *Chem. obzor* 1932, *7*, 76, 97.

O. Turek: Bromometrické stanovení centralitu v bezdýmném prachu metodou Turek, Levenson, Ellington-Beard. (Bromometric estimation of centralite in smookeless powder by the method of Turek, Levenson, Ellington-Beard.) *Vojenskotechnické zprávy* 1932, *9*, 73.

F. Valentin: O nové formě obou antipodních rhamnitů. (On a new form of both the antpodal rhamnites.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [41].

V. Veselý et A. Medvedeva: Sur la préparation du 2.8-diméthylnaphtalène. *Chem. Listy* 1932, *26*, 138.

V. Veselý et F. Štursa: Sur la préparation des triméthylnaphtalènes à partir du 2,6-diméthylnaphtalène. *Collection* 1932, *4*, 21.

V. Veselý et F. Štursa: Sur l'emploi du lithium pour la synthèse des homologues du naphtalène. *Collection* 1931, *4*, 139.

V. Veselý et F. Štursa: Sur la préparation du 1,5- et du 1,8-diméthylnaphtalène. *Chem. Listy* 1932, *26*, 142.

V. Veselý et F. Štursa: Sur les acides monosulfoniques du 1-méthylnaphtalène. *Chem. Listy* 1932, *26*, 209.

R. Vondráček: Détermination de la chaleur de combustion des charbons. *Chem. Listy* 1932, *26*, 48.

J. Vondrák: Metody k čištění šťav malou dávkou vápna. (Methods for the purification of the juices by a small amount of lime.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 591.

J. Vondrák: Vliv způsobu čeření na filtraci vysaturované šťávy. (Influence of the mode of clearing on the filtration of saturated juice.) *Listy cukrovar.* 1931, *49*, 651.

J. Vondrák: Sur quelques levures provoquant la fermentation des solutions concentrées du sucre. *Chim. et ind.* 1931, *25*, No spéc. 783.

J. Vondrák et F. Neuwirth: Sur quelques microorganismes provoquant l'inversion de la raffinade. *Chim. et ind.* 1931, *25*, No spéc. 782.

J. Voříšek: Action du polysulfure d'hydrazine sur l'acide oléique. *Chem. Listy* 1932, *26*, 285.

J. Voříšek: Sur le tétrathionate d'hydrazine. *Chem. Listy* 1932, *26*, 286.

E. Votoček: O skupinách osazonotvorných. (Étude des groupements osazogènes.) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [40].

E. Votoček: Chemický slovník polsko-český s částečným zřetelem na matematiku, fysiku, geometrii a mineralogii. (A Polish-Czech chemical dictionary with partial regard to mathematics, physics, geometry and mineralogy.) Praha 1931.

E. Votoček: Studie v řadě fukosy (1-galaktomethylosy) a epifukosy (1-talomethylosy). (Études dans la série du fucose (1-galactométhylose) et de l'épifucose (1-talométhylose).) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [5].

E. Votoček: Sur la constitution de l'acide méthoxy-sylvane-carbonique dérivé de l'acide 5-cétorhamnonique. *Collection* 1932, *4*, 87.

E. Votoček et S. Malachta: Sur l'acide 6-céto-α-rhamnohexonique. *Collection* 1932, *4*, 225.

E. Votoček a F. Valentin: Studie v řadě rhodeosy (*d*-galaktomethylosy) a epirhodeosy (*d* talomethylosy). (Études dans la série du rhodéose (*d*-galactométhylose) et de l'épirhodéose (*d*-talométhylose).) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [4].

E. Votoček, F. Valentin a F. Rác: Studie v řadě rhamnosové (mannomethylosové). (Études dans la série du rhamnose (mannométhylose).) *Rozpr. Č. Akad.* 1930, *40*, [18].

Vychází měsíčně. — Odpovědní redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský.
Tiskne »Politika« v Praze. — Novinová sazba povolena ředitelstvím pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929.

COLLECTION

DES TRAVAUX
CHIMIQUES
DE TCHÉCOSLOVAQUIE

OF CZECHOSLOVAK
CHEMICAL
COMMUNICATIONS

RÉDIGÉE ET PUBLIÉE
PAR

EDITED AND PUBLISHED
BY

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ

SOUS LE PATRONAGE DE LA

UNDER THE PATRONAGE OF THE

REGIA
SOCIETAS SCIENTIARUM BOHEMICA

1932

ANNÉE IV YEAR

No. 11

NOVEMBRE

NOVEMBER

PRAGUE

Tiskárna »Politika«

PUBLICATION MENSUELLE
SUBVENTIONNÉE PAR LE MINISTÈRE
DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE DE LA
RÉPUBLIQUE TCHÉCOSLOVAQUE.

PUBLISHED MONTHLY
WITH THE AID OF THE
BOARD OF EDUCATION OF THE
CZECHOSLOVAK REPUBLIC.

TABLE DES MATIÈRES: - CONTENTS:

J. B. CHLOUPEK, VL. Z. DANEŠ and B. ANNE DANEŠOVA: The relation between the higher charge ions and the deviations from the first approximation of the Debye-Hückel theory . . . . p. 473

D. ILKOVIČ: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXVIII. — The evolution of hydrogen from neutral and alkaline solutions . . . . p. 480

GEN KIMURA: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. – Part XXIX. – Electro-deposition of calcium and magnesium and the estimation of calcium . . p. 492

K. SMOLEŃSKI et M. CICHOCKI: Sur l'acide *d*-galacturonique et les produits de sa méthylation . . . . p. 500

V. ETTEL: Sur l'identité de la volémite (α-sédoheptite) et la β-*d*-mannoheptite . . . . p. 504

V. ETTEL: Sur la configuration du sédoheptose . . . . . p. 513

LE JOURNAL THE JOURNAL

COLLECTION

des travaux chimiques de Tchécoslovaquie

of Czechoslovak chemical communications

paraît une fois par mois. Le montant de l'abonnement annuel est fixé à l'équivalent de 26 francs suisses et peut être adressé à l'une des adresses suivantes:

appears monthly; the annual subscription equivalent to 26 Swiss Francs may be sent to one of the following addresses:

DEUTSCHLAND, DANMARK, NORGE, SVERIGE: 21 RM. Otto Harrassowitz, Leipzig C. 1., Querstrasse 14.

FRANCE: 120 Frs, Les Presses Universitaires de France, 49, Boulevard St. Michel, Paris (V.).

GREAT BRITAIN: £1, Mr. W. Muller, 26, Hart Street, London W. C. 1.

JAPAN: 11 Yen, Marusen Company, Ltd. 6, Nihonbashi, Tori-Nichome, Tokyo.

UNITED STATES OF AMERICA: $ 5, International Art & Science Book Co., 192 Broadway, New York, N. Y.

Č. S. R.: 170 Kč, Dr. J. Heyrovský, Prague II, Albertov 2030.
Postal Check No 89.262.

Rédacteurs et éditeurs: Editors and Publishers:

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ,

professeur de Chimie organique à l'École Polytechnique tchèque
Prague II, Trojanova 13.
Tchécoslovaquie.

Professor of Physical Chemistry, Charles' University
Prague II, Albertov 2030.
Czechoslovakia.

I. 1929.

THE RELATION BETWEEN THE HIGHER CHARGE IONS AND THE DEVIATIONS FROM THE FIRST APPROXIMATION OF THE DEBYE-HÜCKEL THEORY.

By J B. CHLOUPEK, VL. Z DANEŠ and B. ANNE DANEŠOVA.

The problem of the anomalous behaviour of strong electrolytes in aqueous solutions is one that has occupied many workers during several tens of years.[1]) The Debye-Hückel theory succeeded in explaining these phenomena for very high dilutions, at least for the salts of lower valence type. The discrepancies between the predicted values and the observed results, chiefly in the case of salts of higher valence type, formed, for a time, a serious drawback to the general applicability of the theory aforesaid.

La Mer suggested a possible way out of the difficulty by farther developing the fundamental differential equation of Debye and Hückel who contented themselves with the first member ("first approximation") of the serial expression. Together with his collaborators, Gronwall and Sandved,[2]) he carried out the necessary calculations and was able to show a far better agreement with the experimental values. Their starting point is the same as in the original paper of Debye and Hückel, namely the Poisson-Boltzmann equation.

Expressing it in the form:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi_i}{dr}\right) - \varkappa^2 r^2 \psi_i - \varkappa^2 r^2 \Phi(\psi_i) =$$

$$= \varkappa^2 r^2 \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu-1}}{\nu!} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\nu-1} q_\nu \psi_i^\nu, \qquad \text{where}$$

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi N \varepsilon^2}{kTD} \sum_{j=1}^{s} \frac{n_j z_j^2}{V}, \qquad q_\nu = \frac{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^{\nu+1}}{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2}$$

(the symbols have their usual meaning)

and transforming it into an integral equation by means of the Green's function, $\zeta\ (\mu,\ \varrho)$, where

$$\varrho = \varkappa \,.\, r, \qquad x_i = \varkappa\, a_i,$$

they obtain a series in descending powers of D:

$$\psi_i\,(\varrho) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^{2\,m-1}\, z_i^m}{(D\,a_i)^m\,(-k.\,T)^{m-1}}\, \psi_m\,(\varrho, x_i)\,.$$

The first number of this series is the well-known solution given by Debye and Hückel and designated as the "first" or "Debye" approximation. The authors aforesaid (La Mer, Gronwall and Sandved) worked out the necessary calculations to the fifth order terms in the case of symmetrical valence type, whereas the formidable mathematical difficulties involved limited the evaluation in the case of unsymmetrical type to three terms only. It is, nevertheless, quite sufficient for the present state of experimental precision. It was necessary, furthermore, to deduce an expression for the total excess free energy arising from the electric charges of the ions, which may be obtained by accomplishing a thermodynamic cycle, the "charging process" of Debye:[4])

$$F_e = \sum_{j=1}^{s} N\, n_j\, z_j \sum_{m=i}^{\infty} \frac{\varepsilon^{2\,m}\, z_j^m}{(D\,a_j)^m\,(-k\,T)^{m-1}}\, \frac{1}{x_j^{2\,m}} \int_0^{x_j} x^{2\,m\,\cdot\,1}\, \psi_m\,(x, x)\, d\,x\, -$$

$$-\,\Sigma\, \frac{N\, n_j\, z_j^2\, \varepsilon^2}{2\, D_0\, a_j^1}\,.$$

From this equation, by the use of well-known relationship for the activity coefficients of the solvent and solute:

$$l\,n\,f_{H_2O} = \frac{1}{N\,k\,T}\, \frac{\partial\, F_e}{\partial\, n_0}\,, \qquad (\nu_1 + \nu_2)\, l\,n\,f_s = \frac{1}{N\,k\,T}\, \frac{\partial\, F_e}{\partial\, n}\,,$$

and of the members of the series mentioned above we obtain (arranging conveniently and putting in the numerical constant values, likewise converting into Briggsian logarithms) the final expression:

$$-\,\frac{\log f_s}{(-\,z_1\, z_2)} = 1{\cdot}53636 \cdot \frac{1}{10^8\, a} \cdot \frac{x}{1+x} +$$

$$+\, 0{\cdot}21740 \cdot \frac{1}{(10^8\, a)^2}\, (z_1 + z_2)^2\, [\tfrac{1}{2}\, X_2\,(x) - Y_2\,(x)]$$

$$-\, 0{\cdot}15382\, \frac{1}{(10^8\, a)^8}\, (z_1^2 + z_1\, z_2 + z_2^2)\, (z_1 + z_2)^2\, [\tfrac{1}{2}\, X_3^*\,(x) - 2\, Y_3^*\,(x)]$$

$$-\, 0{\cdot}15382\, \frac{1}{(10^8\, a)^8} \cdot (z_1^2 + z_1\, z_2 + z_2^2)^2\, [\tfrac{1}{2}\, X_8\,(x) - 2\, Y_8\,(x)]\,,$$

where $x = \varkappa . a$, a being the closest distance of approach of two ions (and is an adjustable parameter). The first approximation often yields impossibly small or even negative values for a, whereas the new development of La Mer and Gronwall gives quite acceptable numbers which vary only between narrow limits with the concentration.

The validity of their expressions could be tested by them only on relatively scarce experimental data. For the case of solubility of difficultly soluble salts in the solutions of other electrolytes of higher valence types, they had at their disposal only their own results gained in studying the solubility of some cobaltiates.[5])

Because of the obvious objection that the observed anomalies supposed to be due to high valence charges, might be in reality peculiar only to these cobaltiates, La Mer and his co-workers later[6]) measured also the solubility of lanthanum iodate in various electrolytes and confirmed their previous observations. But it was the only work of this sort, as far as we could ascertain in the latest references, and we therefore thought it advisable to bring further contributions to this important problem. We studied the solubility of the following salts: cerium iodate, calcium iodate, cadmium iodate and silver chromate, the two last named salts being interesting on account of their probable associated character. The results will be published in a series of papers. In this paper we give our results for the cerium iodate.

Preparation of materials.

Cerium iodate was prepared from three sources. The first one was "Cerium oxydatum venale" (Merck), which was carefully purified by the well known classical procedures due to Brauner, Štěrba-Böhm (see also E. H. Archibald: The preparation of pure inorganic substances, p. 127 sqq.). The final product, freed as completely as possible from the other rare earths, was cerium chloride. The second starting compound was purest cerium oxide (Merck), which was converted (after a shorter purification) into cerium chloride. Lastly we obtained through the courtesy of Professor J. Štěrba-Böhm a specimen of very pure cerium oxalate, which was converted into nitrate. From these three sources, cerium iodate was obtained by metathesis with the purest potassium iodate in dilute solution (Merck sample "pro anal." was twice recrystallized from conductivity water, that served also for all other final solutions). The precipitation was made by adding the iodate solution very slowly drop-wise to the cerium salt solution which was vigorously stirred mechanically. The resulting product was decanted ten times with thrice distilled water, the whole procedure taking 14 days. Special care was taken to eliminate fine particles as completely as possible.[7]) Then the cerium iodate was separated by suction on a Jena filtering funnel and dried at 105° C to constant weight. The analysis showed the composition to be (in a sample dried at 180°): 21·15% Ce, 78·70% IO_3.

The theoretical composition for $Ce(IO_3)_3$:

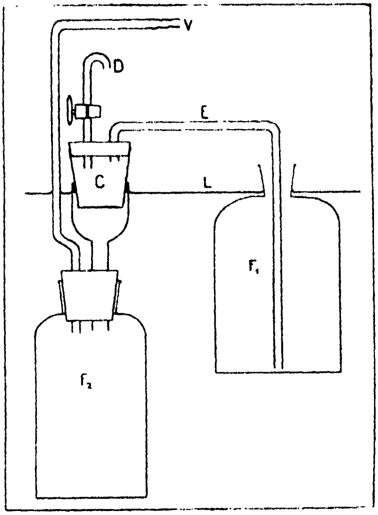
21·07% Ce, 78·92% IO_3.

This shows that the salt used was not appreciably hydrolysed with cold water.[8]) To show this farther, we applied several colorimetric tests with the result (confirmed also by the fact that no iodine was liberated on addition of potassium iodide) that the hydrolysis of the salt at the ordinary temperature is quite negligible; only after prolonged boiling does a slight hydrolysis take place, observable with methyl orange but not with methyl red.

All the other salts used were the purest obtainable (Merck p. an. grade) and were either converted by appropriate drying to a weighable form (KNO_3, K_2SO_4), or a stock solution was prepared by using the hydrated salt ($MgCl_2$, $MgSO_4$) and its composition determined analytically with due regard to all necessary precautions.

Apparatus.

The solubility measurements were made in a water thermostat controlled electrically by the toluene regulator described in a previous paper.[9]) For the uninterrupted run extending over a period of several months the following device taken from the literature was found very useful: the mercury contact is covered with a layer of purest water and inserted as cathode of the regulating circuit, the peculiarities of surface tension of polarised mercury being very favourable to the promptness of the "make and break". The working temperature was 25·00° ± 0·005°. Its constancy was controlled by means of Beckmann thermometers and its absolute value was defined by two precision thermometers recently calibrated by the P. T. R. The solutions were shaken in a 20-flask machine activated by an a. c. synchronised motor with reductor, the device making 30 turns per minute. The motion of the flasks was end over end. The flasks had standardized well-ground stoppers; covered, when in use, with molten paraffin as a usual additional precaution. The equilibrium was attained from both sides, the overheating in the case of the runs "from upper side" being appr. 5 degrees. The concordance between the two sets of runs was excellent. The time of shaking (with a very large margin of safety) varied between 48 and 72 hours. The samples in equilibrium were allowed to settle in the thermostat in a simple holder consisting of a narrow pocket made from wide-meshed brass net. The automatic filtration device is shown in the Fig. It was entirely submerged in the thermostat. Porcelain filtering crucibles (Berlin brand) served well for this purpose (we used the medium dense sort). The samples for analysis were always weighed, and their iodate content was ascertained by titrating (by means of weight burettes) with 0·05 n. thiosulphate. All the necessary precautions were observed.[10]) The solution was standardized afresh for every series of titrations, using both sodium oxalate ($KMnO_4$ being the intermediary substance) and potassium bichromate.



Experimental results.

Results for cerium iodate in potassium nitrate solutions.

Table 1.

KNO_3 molality M	Solubility millimols,	$gs/1000\,g\ H_2O$	total ionic strength	number of determ.
0·0	2·6045	1·732	0·01563	20
0·005	2·7767	1·846	0·02166	8
0·01	2·9047	1·932	0·02743	5
0·02	3·1540	2·097	0·03892	5
0·05	3·6367	2·418	0·07182	4
0·1	4·1155	2·736	0·12382	4
0·2	4·6922	3·120	0·22820	4
0·5	5·9800	3·976	0·53588	4

Results for cerium iodate in potassium sulphate solutions.

Table 2.

K_2SO_4	Solubility		total	number of
M	millimols	*gs*/1000 *g* H_2O	ionic strength	determ.
0·002	3·0271	2·013	0·024163	4
0·005	3·5635	2·370	0·03638	4
0·01	4·2392	2·819	0·05574	4
0·02	5·2785	3·510	0·09167	4
0·05	6·8114	4·529	0·19087	4
0·1	8·512	5·660	0·40107	4

Results for cerium iodate in magnesium sulphate solutions.

Table 3.

$MgSO_4$	Solubility		total	number of
M	millimols	*gs*/1000 *g* H_2O	ionic strength	determ.
0·002	3·092	2·056	0·02655	4
0·005	3·6716	2·442	0·04203	4
0·01	4·3870	2·917	0·06632	4
0·02	5·3666	3·568	0·11220	4
0·05	7·0610	4·695	0·24237	4
0·1	9·0610	6·025	0·45437	6

Results for cerium iodate in magnesium chloride solutions.

Table 4.

$MgCl_2$	Solubility		total	number of
M	millimols	*gs*/1000 *g* H_2O	ionic strength	determ.
0·002	2·813	1·870	0·02288	5
0·005	2·998	1·993	0·03299	4
0·01	3·2617	2·169	0·04957	4
0·02	3·6505	2·427	0·08190	4
0·05	4·4868	2·983	0·17692	4
0·1	5·3139	3·533	0·33188	6

Some results given in Table 1 were obtained with all three kinds of cerium iodate mentioned above. The maximum deviation did not exceed one part in a thousand. This satisfactorily proves the practical identity of all three preparations. For the solubility measurements in salt solutions, we used samples of the preparations of cerium iodate mentioned in the first and second place.

We gratefully acknowledge the kindness of Professor Štěrba-Böhm who gave us a sample of his pure cerium compound.

Summary.

In this paper (the first of a series dealing with some thermodynamic properties of strong electrolytes of the higher valence type) the authors give the results of precise solubility determinations on cerium iodate (prepared from three sources) in water and aqueous solutions of potassium nitrate, potassium sulphate, magnesium sulphate and magnesium chloride, the temperature being 25·00 ± 0·02° C. The automatic sampling apparatus used (filtering at thermostat temperature) is represented by a drawing. The theoretical discussion of the results obtained will be given in a following paper.

Physicochemical Laboratory,
Faculty of Chemico-technological Engineering,
of the České Vysoké Učení technické, Prague.

References.

1) C. Drucker: The Anomaly of Strong Electrolytes. *A Monograph,* in German. 1905.

2) V. K. La Mer, T. H. Gronwall and K. Sandved: *Physikal. Z.* 1928, *29,* 558.

3) V. K. La Mer, T. H. Gronwall and L. J. Greiff: *Physical. Chem.* 1931, *35,* 2245.

4) P. Debye: *Physikal. Z.* 1924, *25,* 97.

5) V. K. La Mer and G. Cook: *J. Amer. Chem. Soc.* 1929, *51,* 2622.
V. K. La Mer and C. F. Mason: *ibid.* 1927. *49,* 410.

6) V. K. La Mer and F. H. Goldman: *ibid.* 1929, *51,* 2632.

7) The same l. c.

8) B. Brauner and E. Švagr: *Collection.* 1932, *4,* 239.

9) J. B. Chloupek and Vl. Z. Daneš: *ibid.* p. 8.

10) E. Rimbach and A. Schubert: *Z. physikal. Chem.* 1909, *67,* 183.

POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXVIII. — THE EVOLUTION OF HYDROGEN FROM NEUTRAL AND ALKALINE SOLUTIONS

by D. ILKOVIČ.

When investigating the saturation i. e. "diffusion" currents of the current voltage or "polarographic" curves, we observe that the horizontal portion of the curve, due to the deposition of the most base metals from aqueous solution of their compounds, shows at a certain value of the polarizing E. M. F. a sudden bend rising henceforth steadily with the increasing E. M. F. (comp. Fig. 1). This increase of current reaches no limit at any E. M. F., indicating that a substance present in an unlimited amount is being electroreduced; this substance can be, of course, only water and the reduction product hydrogen. We thus encounter the typical case of the evolution of hydrogen from neutral or alkaline solutions under the great overvoltage exhibited at the dropping mercury kathode.

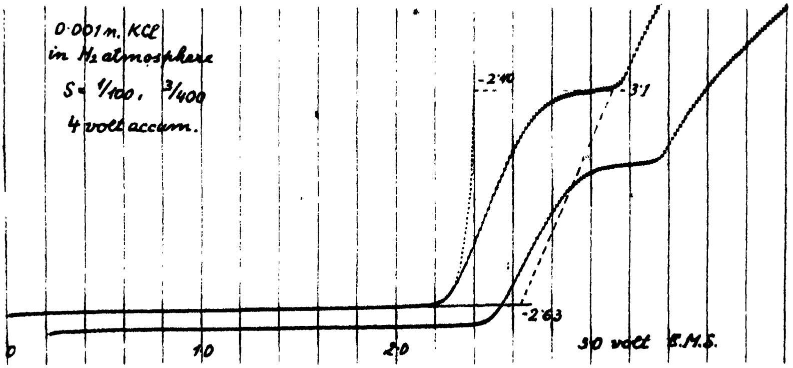


Fig. 1.

Let us first consider the kathodic potential at which this evolution of hydrogen sets in. As the limiting current, due to the deposition of the base i. e. alkali or alkaline earth metal, is considerably great, the kathodic potential will differ from the decomposition voltage — 3·1 v. observed directly from the graph, by the product ir, of the intensity i and resistance of the circuit r, i. e. by the drop of potential across the circuit.

First it is noteworthy that the value ir which has to be subtracted from the applied E. M. F. in order to obtain the true deposition potential is practically independent from the concentration of the electrolyte in the solution, since at great concentrations the value i of the limiting current is increased the same number of times as the electrolytic resistance r is decreased. The numerical value of this product $ir =$ ca. 0·4 v.

Determination of the resistance in the electrolytic cell.

The current i is directly measurable from the graph, the determination, however, of the value r, requires special investigation. Let us first consider what causes this resistance and thus derive a formula for the resistance of the electrolytic cell as used in the electrolysis with the dropping mercury kathode.

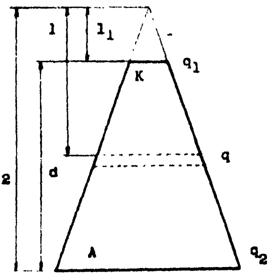


Fig. 2.

A small part, usually negligible, of the resistance is the metallic one due to the galvanometer and shunt, which does not exceed 200 ohms and to the thin thread of mercury in the capillary amounting to ca 150 ohms. The chief part is due to the electrolytic resistance of the cell, which is formed by the large anode surface and the very small surface of the mercury drops at the cathode.

Let q_1 and q_2 represent the areas of electrodes and imagine that the shape of the vessel is such that the solution stretches practically from the circumference of one electrode to that of the other. Then the resistance of the cell, r, is given — according to Fig. 2 — as

$$r = \int_{l_1}^{l_2} \frac{K dl}{q}$$

where K denotes specific resistance. However, since

$$q : q_2 = l^2 : l_2^2 \qquad \text{and} \qquad q_1 : q_2 = l_1^2 : l_2^2$$

$$r = \int_{l_1}^{l_2} K . \frac{l_2^2}{q_2 l^2} dl = K \cdot \frac{l_2^2}{q_2} \left(\frac{1}{l_1} - \frac{1}{l_2} \right).$$

Denoting $l_2 - l_1$ as d we have $r = \dfrac{K . d}{\sqrt{q_1 . q_2}}$.

Now q_2 is constant and q_1 changes with the growth of the drop. We may accept the simple assumption that the volume of each drop grows linearly with the time, τ; the surface q_1 is then given as $q_1 = k . \tau^{2/3}$ and the resistance in the electrolytic cell is then

$$r = \frac{K . d}{q_2^{1/2} k^{1/2} \tau^{1/3}}.$$

The mean current, which is shown by the galvanometric deflexion, is given by

$$i = \frac{1}{\tau_{\max}} \int_0^{\tau_{\max}} \frac{E - E_0}{r} d\tau = \frac{1}{\tau_{\max}} \int_0^{\tau_{\max}} \frac{E - E_0}{K . d} q_1^{1/2} . k^{1/2} \tau^{1/3} d\tau = \frac{E - E_0}{4/3 . \dfrac{K . d}{q_2^{1/2} k^{1/2} \tau_{\max}^{1/3}}}.$$

Hence the expression $\dfrac{4}{3} . \dfrac{K . d}{q_2^{1/2} k^{1/2} \tau_{\max}^{1/3}}$ may be regarded as the mean resistance, whereas $\dfrac{K . d}{q_2^{1/2} k^{1/2} \tau_{\max}^{1/3}}$ as the minimal resistance which arises just before the drop falls off.

Thus $$r_{\text{mean}} = 4/3 \, r_{\min}.$$

The minimal resistance is determinable by the Kohlrausch method using an alternating current obtained from a valve generator. The arrangement in which this has been carried out is shown in Fig. 3.

The right hand end of this diagram represents the connection of the dropping mercury kathode to the potentiometric bridge and accumulator. Between the mercury anode and the positive terminal of the bridge a resistance R' was inserted, of the same order as the resistance of the electrolytic cell.

An alternating current originating from the secondary coil T_2 was connected to the Wheatstone bridge arrangement, which consisted of two equal resistances of 10.000 ohms each. The compensation was effected by the changeable resistance R. At the minimum in the telephone T the resistance R was equal to the resistance betwen the points A and B. The looked for resistance in the branch $ACDB$ was then calculated from the total resistance R as $x = \frac{R' R}{R' - R}$. The secondary coil of the transformer T_1 was connected to the tri-electrode valve generator.

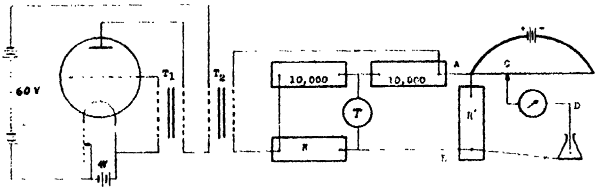


Fig. 3.

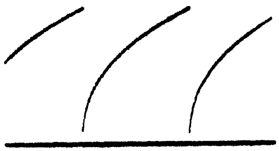


Fig 4 *a*.

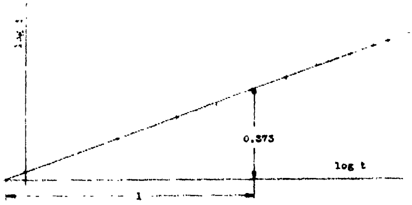


Fig. 4 *b*.

The minimum of the telephone was adjusted to occur at the end of the interval of each drop, i. e. just before its falling off. Under this condition it thus gives — as mentioned above — the minimal resistance.

The change of the resistance during the formation of each mercury drop could have been followed experimentally, when registering the current by means of a torsion-string galvanometer (Kipp and Zonen) of a very short period of swing, $^1/_{100}$ sec. For this purpose a ca. 0·01 n. $HgNO_3$ solution, acidified by nitric acid, was electrolyzed with 50 millivolts E.M.F. The increase of current during one drop is registered in the graph Fig. 4*a*. In this case the kathode is not polarizable so that the current is given simply by the resistance.

In the diagram Fig. 4*b*. log. of time is plotted against the log. of i. The relation is linear, viz. $\log i = 0{\cdot}373 \log t + \text{const.}$, hence $i = a \, . \, t^{0{\cdot}373}$ and $r = b \, . \, t^{-0{\cdot}373}$. Again, finding the mean current by integration we obtain for the mean resistance $r_{\text{mean}} = 1{\cdot}373 \, r_{\text{max}}$, near to $r_{\text{mean}} \, {}^4/_8 \, r_{\text{max}}$.

Another way of obtaining the resistance r of the electrolytic circuit is to measure the slope of that part of the curve, at which the acute maximum indicates that there is no diffusion current. but that all reducible matter is adsorbed at the kathodic interface. The polarizing E.M.F., shortly denoted E, is connected with i and r through the equation:

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{k \, . \, i}{[Me^{n}]} + i \, . \, r \text{ from which } \frac{dE}{di} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{i} + r.$$

Thus as the current i increases, the slope $\frac{dE}{di}$ becomes numerically equal to the resistance r.

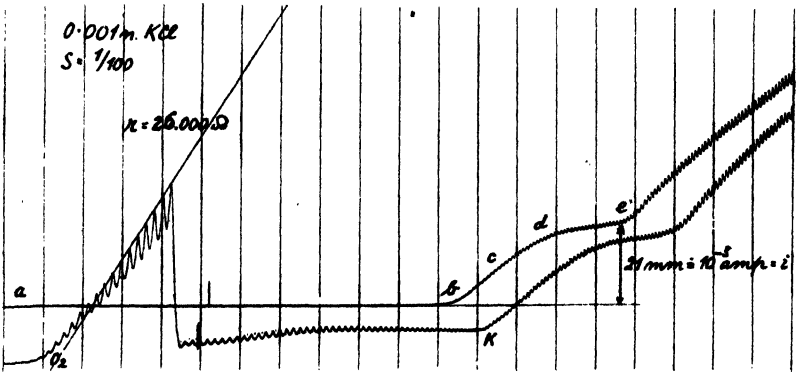


Fig. 5.

0·001 n. *KCl* electrolyzed open to the air: curve shows the maximum due to the reduction of oxygen.

In this way the resistance in our electrolytic cell filled with 0·001 n. *KCl* has been found to be 26.000 ohms (Fig. 5).

The first conductance method gave from the minimum of the telephone occurring just at the end of each drops, i. e. when the resistance was a minimum, the value 17.600 ohms; thus the effective resistance must $^4/_3 \times 17.600 \doteq 23.500$ ohms, which agrees with the value found from the polarogram.

The resistance depends, of course, chiefly on the rate of dropping and magnitude of drops both of which are a function of the kathodic potential. The resistance of the cell thus depends on the magnitude of the applied E. M. F. The Fig. 6. shows this dependance.

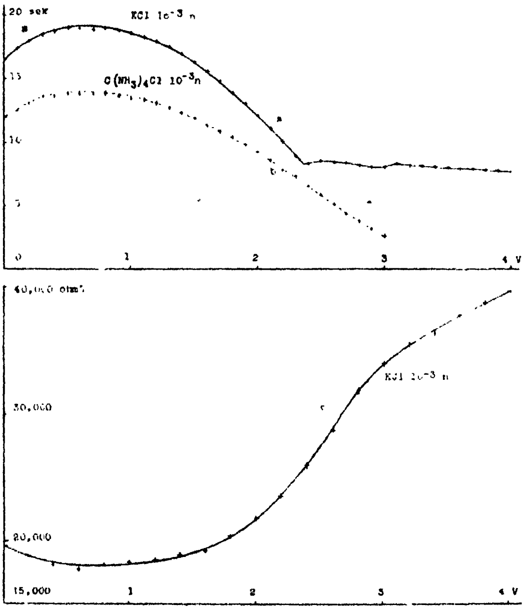


Fig. 6.

The upper curve *a*, gives the time interval of five drops polarized to various potentials in the 0·001 n. *KCl* solution, whilst the lowest curve *c*, represents the corresponding resistance. Since the drop-time is a function of the polarized mercury, the upper curve denotes also changes in the interfacial tension and thus indicates that above 2·2 volt, i. e. the decomposition voltage of potassium chloride, the interfacial tension is practically constant. Yet the resistance at about the same voltage increases considerably with the increasing voltage, which suggests that the surface of the kathode is getting exhausted from the electrolyte.

The dotted line *b*, represents the changes of the interfacial tension of mercury polarized in a solution of tetramethyl ammonium chloride. This solution is a perfect electrolyte in that sense that it conducts the current well, yet its decomposition voltage is seemingly not reached even at 3·0 volts. This allows us to lower, through kathodic polarization, the interfacial tension of mercury in such a solution to zero. This, of course, means a loss of coherency of the mercury surface, which at that polarization is drippling quickly out of the mouth of the capillary in the form of a fine thread. If a steady mercury surface is polarized above — 3·0 v. in the solution of a salt of tetra-methyl or -ethyl base, the loss of interfacial tension at that point produces an impression as if the mercury were boiling.

Knowing now sufficiently well the value of the electrolytic resistance of our electrolyzing vessel, we are able to determine the kathodic potential at which the various processes occur, subtracting always from the polarizing E. M. F. the value "$i \cdot r$" giving the drop of potential across the circuit.

Observed deposition potentials of hydrogen from various solutions.

The ordinary deposition potential of hydrions from acidic solutions occurs at $-1·10$ v. $+ 0·10 \log [H^{\cdot}]$; yet if we apply a dilute solution of an acid and a small sensitivity of the galvanometer we observe a saturation current, after which a new and permanent rise of current takes place at which hydrogen evolution from water must occur.

a) *Acidic solutions.* Since the decomposition voltage, at which this hydrogen evolution from water starts, is extremely sensitive towards slight traces of alkalies in solution, hydrochloric acid gas had to be passed over the surface of distilled water kept in a silica glass beaker. After a short exposure to hydrochloric acid, mercury was poured into the silica beaker, to form the anode, and the dropping mercury capillary immersed in the solution. The current-voltage curves obtained with this arrangement are given in Fig. 7. Curve *a* has been obtained instantly after the absorption of hydrochloric acid, whilst curve *b* after the addition of 0·5 *cc* 0·001 n. KCl to 40 *ccs* of the solution.

The voltage, corresponding to the turning point at which water is decomposed, is 2·76 v., and the drop of potential accross the cell is 0·64 v. Thus the kathodic potential of decomposition is $\pi = -2·76$ v. $+ 0·64$ v. $= -2·12$ v. This value of π is by 0·38 v. more negative than that due to the evolution of hydrogen from hydrions in a 0·001 n. concentration at the kathode surface if the current were equal to the saturation current. The maximum at the beginning of the curves is due to the electroreduction of atmospheric oxygen and does not interfere with the other changes of the curve, as was proved when the curves were repeated after air has been expelled from the solution by hydrogen.

Notable is the effect due to the presence of 10^{-6} $K^{\cdot}$ gram-ions per litre, shown on the curve *b*; here the decomposition voltage has been increased almost by 0·4 v. and the saturation current fell from 35 to 19 *mms.*

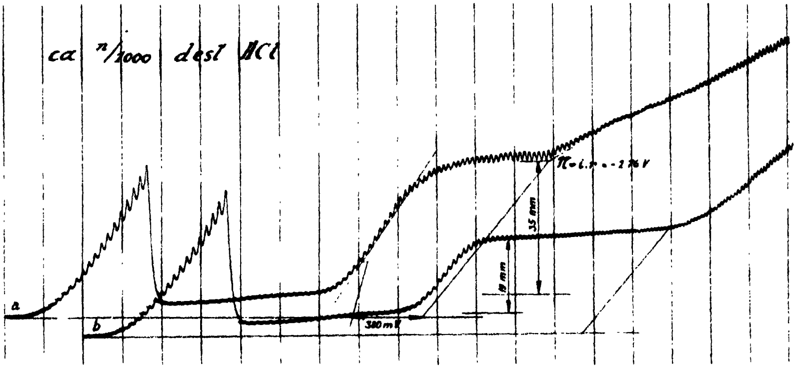


Fig. 7.

b) Solutions of compounds of the alkalies. The alkali hydroxides produced here the same effect as neutral salts of the alkalies viz. a shifting of the permanent increase of the current to the voltage of 3·1, which, after subtracting 0·47 v. as "*i.r*", gives the deposition potential at — 2·63 v. This value is by 0·51 v. more negative than that found in hydrochloric acid of the same concentration. Fig. 1 shows the position of this decomposition point.

If there were no concentration polarization and no drop of potential in the solution, a current equal to the saturation current would be reached at .— 0·24 v. (see the dotted curve in Fig. 1), i. e. 0·23 v. before the deposition potential of hydrogen. Since at this potential (— 2·40 v.) potassium ions deposit from their millinormal concentration, we may calculate the concentration of potassium ions existing at the kathode surface at — 2·63 volts as $c = 10^{-3-\frac{0{\cdot}23}{0{\cdot}057}} = 10^{-7}$. Thus the decomposition of water seems to occur at the potential at which the concentration of potassium ions is equal to that of hydrions in the neutral solution.

c) Solutions of compounds of the alkaline earths. The compounds of barium and strontium have a similar effect upon the decomposition point of water to those of the alkalies. Also here no difference has been observed in the alkaline and the neutral solutions. However, solutions containing ions of calcium or magnesium never show on polarographic curves saturation currents which would allow us to observe the last decomposition potential. This is most probably due to the decomposition of their amalgam, which is utterly unstable in water giving hydrogen and the hydroxide.

d) Solutions of salts of some other metals. Polarographic curves of solutions of salts of less base metals, as aluminium, zinc, mercury, show the decomposition potential at the same place as observed in the dilute acidic solutions, viz. at — 2·1 v. (see Fig. 8). On the other hand the electrolysis of solutions of silver, copper, cadmium, nickel, cobalt, manganese showed a considerable shift of the decomposition point towards more positive potentials, i. e. by 0·2 to 0·4 v. Here again traces of alkali metals cause a shift back to the negative values, by ca. 0·5 v.

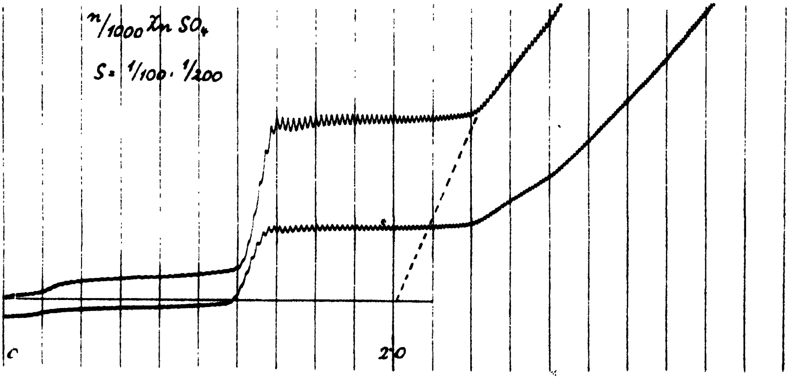


Fig. 8.

Theoretical discussion.

The evolution of hydrogen proceeds at the dropping mercury kathode under a considerable overpotential, which amounts to about one volt. The theoretical discussion of J. Heyrovský[1]) and the experimental studies of P. Herasymenko[2]) established beyond doubt that this overpotential, ω, depends on the concentration of hydrions by the formula $\omega = \frac{RT}{F} \log [H^{\cdot}] + K$, where $[H^{\cdot}]$ denotes the concentration of hydrions and K a constant. The shift of the deposition potential of hydrogen, thus depends on the concentration of hydrions, by the relationship

---

[1]) *Rec. trav. Chim. 46*, 499 (1925).

[2]) *ibid. 46*, 503 (1925).

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{2RT}{nF} \log \frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2}.$$

This relation has been also deduced theoretically under the assumption that molecules H_2 are formed from the union — across the interface — of negatively charged hydrogen atoms, H', existing on the surface of the kathode with the hydrions from the solution. P. Herasymenko and I. Šlendyk[3]) showed later on that the catalysing influence of hydrions on overpotential is due to the adsorbed layer of hydrions, which modifies the coefficient of the log. from the value 0·112 v. to 0·092—0·098 v. when the analytical concentration of hydrions varies from 0·01 to 0·0001 n.

Thus the shift of the deposition potential of hydrogen from a 0·001 n. concentration of hydrions to 10^{-7} n. should be ca. 0·010 $\times$ 4. This is nearly the difference (0·38 v.) between the first and the second decomposition voltage observed in a 0·001 n. HCl solution — as seen from Fig. 7. The view seems, thus, sufficiently established that the second decomposition is due to the deposition of hydrions from pure water, at their concentration 10^{-7} n. It must be borne in mind that at the saturation current of the first hydrogen deposition say above the voltage 2·2, free hydrions of the acid do not exist at the surface of the kathode, since immediately as they diffuse to it, they are deposited, thus constituting the "diffusion" or saturation current.

Next the striking influence the presence of ions of the alkali metals on the second decomposition potential has to be explained. These kations increase evidently the overpotential and thus their action is regarded as hampering the evolution of hydrogen, which proceeds — in view of the theory mentioned above — according to the reaction

$$H' + H^+ \rightarrow H_2.$$

The following explanation is proposed: At voltages above the second decomposition point observable in acids, there may be hydrions present in a concentration only 10^{-7} n.; now in the presence of the alkalies at this voltage the concentration of the alkali kations prevails considerably over that of hydrions, and thus the kathode surface is covered practically only by alkali kations. The H' particles of the metallic phase find now as their partners in the adjacent solution principally the alkali kations and remain bound to them as doublets, since the polar character of these hydrides, e. g. $K^{\cdot} H'$, is well developed. Hence there are exceedingly few encounters possible for the H_2 formation, and thus the evolution of hydrogen is hampered until such voltage is reached at which practically all alkali kations in the interface are exhausted. This happens at the voltage —3·10 (i. e. kathodic potential —2·63) — see Fig. 1 — at which the concentration of potassium ions falls to the value ca. 10^{-7} n.

---

[3]) *Z. physikal. Chem.* A, *149*, 123 (1930).

At this potential the interface is also exhausted from anions — whether hydroxyl ions or other — as they must be always equal in number to the kations.

On the other hand, the katalyzing action of magnesium and calcium ions must be sought in the very small molecular volume of their hydrides, which does not allow stable doublets to be formed across the interface, in which the metallic phase would be covered by H' particles and the adjacent solution by $Mg^{\cdot\cdot}$ or $Ca^{\cdot\cdot}$ ions. As soon as such oppositely charged atoms approach each other, a molecule is formed, which passes into the solution and becomes hydrolyzed into the metallic hydroxide and hydrogen. In this way these kations are supposed to catalyze the evolution of hydrogen.

The deposition of aluminium, zinc, mercury has no effect on the second decomposition point, no doubt as these metals do not change the overpotential of hydrogen, exhibiting a similar one to mercury. However, the metals silver, copper, cobalt, nickel, which themselves offer small overpotential, lower probably that of mercury when electrodeposited, so that the decomposition point of water is in their solutions shifted to smaller voltages.

Finally the curious fact has to be pointed out here that the interfacial tension as shown in the diagram Fig. 4, ceases to decrease at the deposition potential of the alkali metal, remaining henceforth constant, i. e. uninfluenced by the increase of the kathodic potential. As the ionic concentration around the kathode becomes at these voltage exhausted, the explanation offers itself that the "diffused double layer potential", i. e. the Freundlich's potential ζ, is probably the cause of the changes in the interfacial tension, and not the thin double-layer very close to the surface of the kathode.

The author expresses his thanks to Professor J. Heyrovský for his suggestions and constructive criticism respecting this investigation.

August 1932.

The physico-chemical Institute
of the Charles University,
Prague.

Summary.

Current-voltage curves, obtained polarographically when electrolyzing dilute neutral or alkaline solutions with the dropping mercury kathode arrangement, show above the voltage of about 3 v. a steady rise of current. This increase of current is shown to be due to the decomposition of water, hydrogen being deposited from hydrions of the neutral solution.

The deposition potential of this process has been derived from the applied voltage and the drop of potential, $i \times r$, across the electrolyzing circuit.

The resistance r has been directly measured and also derived from the curves by means of a formula deduced for the resistance of the electrolyzing cell.

The cathodic potential of the decomposition of water agrees with that derived from the hypothetical process of the evolution of hydrogen at a mercury kathode as being due to the union of $H' + H^{\cdot}$. An explanation of the hampering effect due to the kations of the alkali metals is offered.

It has been found that mercury polarized kathodically in solutions of compounds of quaternary amines looses, at a considerable voltage, its interfacial tension and coherency, producing thus an impression as if it were boiling.

POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXIX. — ELECTRO-DEPOSITION OF CALCIUM AND MAGNESIUM AND THE ESTIMATION OF CALCIUM

by GEN KIMURA.

The present work has been undertaken as a systematic search for conditions under which the saturation currents due to the electro-deposition of calcium and magnesium were sufficiently developed so as to furnish means to estimate the metals quantitatively. This is by no means an easy task since the electro-deposition of calcium and magnesium is complicated by the simultaneous evolution of hydrogen, which is very difficult to eliminate. The first reports[1]) on the possibility of some estimation of these metals in solution were negative, since in neutral solutions no "saturation" or "diffusion" currents could have been obtained, but always a rising current, steadily increasing with the applied E. M. F. The large oscillations of the galvanometer indicate the evolution of hydrogen.

The electro-deposition and estimation of calcium.

The possibility of obtaining a saturation current seemed — at least for calcium — not excluded, as K. Gawalowski[2]) reported to have obtained a "wave" due to the deposition of calcium ions in great dilution and D. Ilkovič[3]) a similar one in the presence of barium hydroxide.

The latter method of procedure was first investigated, a solution of calcium hydroxide (0·046 n.) having been dropped from a burette to a 0·0036 n. solution of barium hydroxide in the electrolyzing vessel. In this way polarograms of the type shown in Fig. 1 were obtained. The "wave" due to the electro-deposition of calcium indeed appeared and its height was, at small concentrations, proportional to the amount of calcium hydroxide added. Yet at greater concentrations the height of the "wave" grew more rapidly than expected from the amount of calcium ions present in the solution until the final linear increase of the current coalesced with the increase due to the deposition of calcium. This procedure thus would allow an approximate estimation of calcium ions in great dilution.

---

[1]) J. Heyrovský and S. Berezický, *this Journal 1*, 19 (1929).

[2]) Hitherto unpublished results.

[3]) Dissertation, Charles University, 1932.

A number of other solutions were tried to see, if the presence of calcium ions in them would evoke a well measurable saturation current on the polarographic curve. In this respect all neutral solutions gave negative results e. g. those of barium chloride, alkali chlorides and tetramethylammonium chloride, further of barium or sodium cyanides; on the other hand in the presence of ions of tetramethyl (or -ethyl) ammonium in alkaline solutions calcium ions were always found to give good saturation currents, the height of which is well measurable and proportional to the concentration of calcium ions. In such experiments either solutions of calcium chloride were added to solutions of the quaternary amine base of normality 0·1 to 0·005, or solutions of calcium hydroxide to that of an amine chloride; also both hydroxides were mixed. The solutions were electrolyzed either in the atmosphere of hydrogen or open to the air, both ways giving satisfactory results.

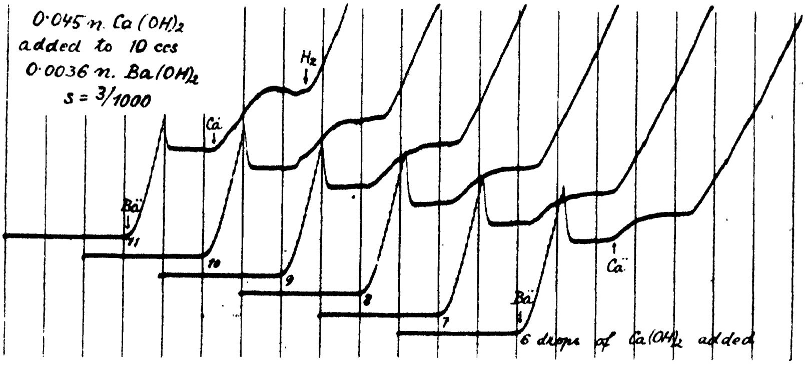


Fig. 1.

The great advantage of the quaternary-amine solutions in electrolysis with the dropping mercury kathode is that their decomposition voltage is extremely great, ca. 2·8 v. in dilute solutions such as were here used. This gives ample room on the curve for the saturation current of calcium to develop, as its deposition potential is about — 2·2 v. The quaternary amine has to be very pure and especially free from the other, volatile, amines, i. e. it should have no smell;

otherwise the lower amines deposit at potentials around — 2·2 v. which makes the deposition of calcium indistinct. Before reaching the horizontal portion of the saturation current due to the deposition of calcium the curve describes a prominent maximum, which hinders to some extent the precise determination of the height of the "wave". Various means have been, therefore, tried in order to suppress the maximum, e. g. fuchsin and other dyes, camphor, ether, ethylchloride, freshly precipitated barium sulphate, gelatine and also great resistance in the circuit, yet none proved effective to that extent that it would cause the maximum to vanish.

Beside these estimations of calcium ions in quaternary base solutions, attempts were made to use the reduction "wave" of nitrates, effected by the presence of calcium ions, for their quantitative measure. It has been described recently[4]) that in the presence of di- or tri-valent kations nitrates and nitrites are electro-reducible at the dropping mercury kathode forming "waves", the heights of which depend on the concentrations of both the nitrate anions and the kations.

Yet, although the height of the "nitrate wave" was indeed found to be evoked and influenced by the concentration of calcium ions, no simple nor distinct relationship could have been derived from these experiments as to the estimation of calcium.

Thus the only way of obtaining measurable saturation currents, which would increase proportionally to the concentration of calcium ions, is to add the calcium solution to a ca. 0·01 n. pure quaternary hydroxide solution and obtain the electrolytic curve either with the solution open to the air, or — if great sensitivity be required — in an atmosphere of hydrogen. In the latter case the ordinary limit of sensitivity is reached at 10^{-5} *gr-equiv.* $Ca^{\cdot\cdot}$ per litre. As at the considerably negative kathodic polarization, at which calcium ions deposit, the rate of dropping of mercury from the capillary becomes very quick, one has to use extremely slowly dropping capillary kathodes for such estimation, having a drop time 10 to 15 sec. when dropping in distilled water.

An obstacle to the polarographic estimation of calcium ions are ions of other metals when present in a concentration greater than 15 times that of calcium, since the deposition potential of calcium is the most negative of all inorganic substances. Thus even the ions of the alkalies and other alkaline earths make the saturation current of calcium indistinct, when present in excess. The alkalinity of the solution eliminates the majority of heavier metals and magnesium, yet there is still the coincidence in the deposition potential of lithium, which cannot be removed. Thus, in the presence of lithium, the height of the saturation current determines the sum of concentrations of lithium and calcium. The only difference in the deposition "waves" of lithium and calcium is that lithium ions do not cause a maximum, whereas calcium ions lead to a very prominent one; this distinction, however, breaks down in their mixtures, where the maximum persists.

---

[4]) M Tokuoka, *this Journal 4,* 444 (1932).

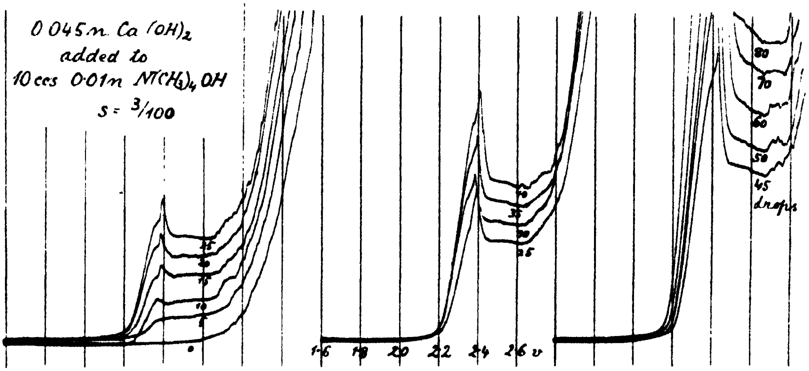


Fig. 2.

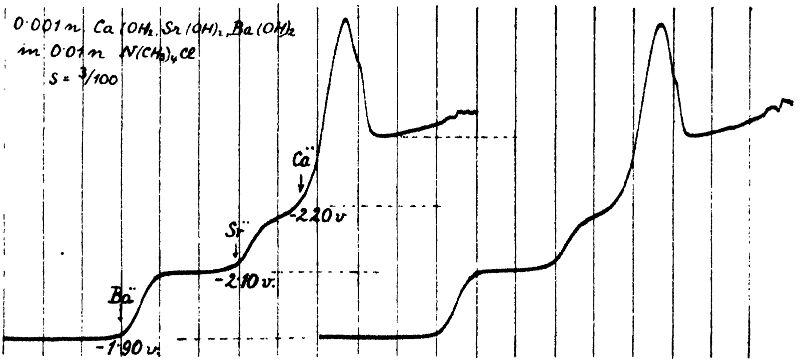


Fig. 3.

The simultaneous estimation of barium, strontium and calcium. On the right hand side curve repeated.

Fig. 2 shows the proportionality of the growth of saturation currents due to the deposition of calcium with the increase of the concentration of calcium ions. There are always slight irregularities observable on the curves which are caused by the quick rate of dropping which is very sensitive towards shocks. In this polarogram the curves begin at a voltage of 1·6 volt, the deposition of calcium ions occurs at 2·2 volt and the decomposition of the quaternary base at 2·8 volt.

Fig. 3 is given to illustrate the polarographic distinction between the three analogous alkaline earth metals. The solution was a mixture of millinormal hydroxides of calcium, strontium and barium in a ca. 0·01 n. $N(CH_3)_4Cl$ solution; the electrolytic curve was obtained after air had been expelled from the mixture. To enlarge the difference in the deposition along the curve, the potential drop across the potentiometric wire has been widely extended to be 65 millivolts per each abscissa. The deposition potentials of these metals occur thus at — 1·90, — 2·10 and — 2·20 v. from the potential of the calomel electrode. The curve is repeated to show its good reproducibility.

The precision of this estimation is the usual polarographic one, viz. that of the measurement of the height of the "wave"; this amounts to $\pm 5^0/_0$ of the absolute content of calcium, the limit of estimation being in a concentration of 10^{-5} *gr*-equiv. per *l*.

The electro-deposition of magnesium.

It has to be stated beforehand, that although the electro-deposition of magnesium is accompanied at the dropping mercury kathode by several interesting phenomena, e. g. the simultaneous deposition of hydrogen or the influence on the electro-reduction of many anions, it cannot be — by itself — used for a quantitative estimation of magnesium ions. Like in the case of calcium, its electro-deposition from aqueous solutions leads to no saturation currents except when in the presence of quaternary amine salts. Yet these currents are also accompanied by hydrogen evolution, which is evident from their abnormally large values being several times greater than the current which would be due to the deposition of the magnesium ions present.

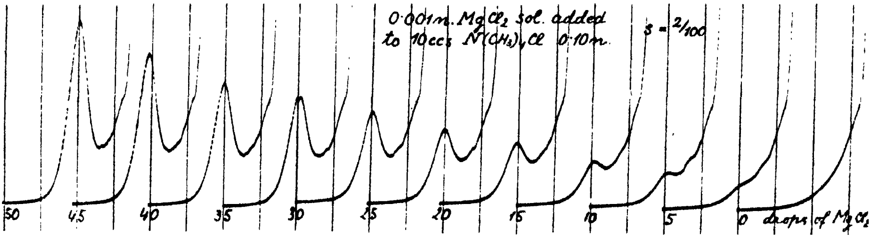


Fig. 4.

This is seen from Fig. 4 on the height of maxima and "waves" due to the deposition of magnesium: the saturation current due to 50 drops of 0·001 n. $MgCl_2$ added to 10 *ccs* of 0·1 n. $N(CH_3)_4Cl$ is 15 *mms* high, the sensitivity being 2/100. Fig. 2, which has been obtained with 3/100 sensitivity, shows a current 50 *mms* high when 50 drops of 0·045 n. $Ca(OH)_2$ were added to 10 *ccs* of the solution; recalculated for the sensitivity 2/100 this is 34 *mms*. This current is twice as great, yet the concentration of calcium ions was 45 times as large than that of magnesium ions. Hence the waves are about 20 times as large as required for the electro-deposition of magnesium ions. The prevailing part of the electricity passed must be due to the electro-deposition of hydrogen from water, which is evidently catalyzed by the presence of magnesium ions. In the preceding polarographic communication[5]) an explanation is given of the simultaneous evolution of hydrogen, based on the formation of hydrides. Written in equations this process is:

$$2H^+ + 2\ominus \rightarrow 2H$$

now at the kathode under overpotential:

$$2H + 2\ominus \rightarrow 2H'$$

but across the interface:

$$Mg^{++}\,\text{(solution)} + 2H'\,\text{(kathode)} \rightarrow MgH_2$$

and in the solution:

$$\begin{aligned} MgH_2 + 2HOH &\rightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2 \\ Mg(OH)_2 &\rightarrow Mg^{\cdot\cdot} + 2OH' \end{aligned}$$

The total process is thus

$$2H^+ + 2HOH + 4\ominus \rightarrow 2H_2 + 2OH'$$

or

$$4HOH + 4\ominus \rightarrow 2H_2 + 4OH',$$

i. e. the evolution of hydrogen from water, catalyzed by the presence of magnesium. In the case of calcium the hydrogen evolution was eliminated by making the solution alkaline; this is, however, impossible in the case of magnesium, the ions being precipitated even by a small concentration of hydroxyl ions.

A series of curves was obtained showing the simultaneous deposition of magnesium and calcium; here it was observed that already after small additions both maxima and "waves" coalesce into one, so that no conclusion may be drawn as to their quality. Also a dilute solution of ammonia with ammonium chloride has been tried as a solvent for magnesium salts; the curves obtained in great dilutions showed some tendency to form "waves" due to magnesium, yet at concentrations nearing 0·001 n. again practically all the deposition consisted in the evolution of hydrogen without terminating in a saturation current. The maxima due to magnesium were again found to be not suppressible, although all the known agents were tried, such as various dyes, camphor, ether, colloids as well as the action of electric resistance put in series in the circuit.

---

[5]) D. Ilkovič, *this Journal*, *4*, 480 (1932).

In order to remove the ambiguity existing in the determination of the simultaneous presence of calcium and magnesium ions from "waves" formed on curves obtained from solutions of quaternary amines, the following plan was followed: The solution examined was first dropped to a pure alkaline solution of the quaternary base and gave thus curves which showed only the maxima and "waves" due to the deposition of calcium. Next, another part of the solution examined was dropped to a solution of tetramethyl ammonium oxalate in order to keep the concentration of calcium ions very small and allow only the magnesium ions to act electro-chemically. In the latter case extremely sharp, often discontinuously rising, maxima were observed (Fig. 5), which were found to be much more sensitive to small additions of magnesium ions than those obtained on curves from chlorides.

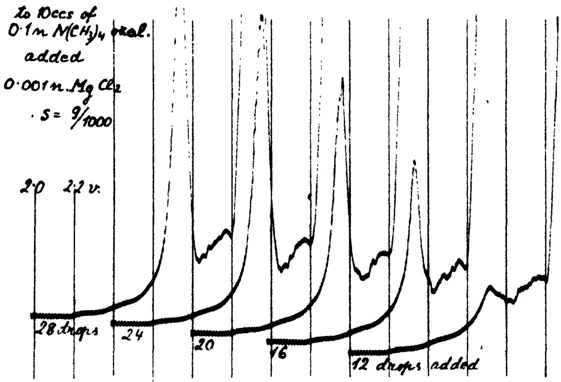


Fig. 5.

Recently light has been thrown on this phenomenon through the experiments of L. Schwaer, who found that oxalates are electroreducible at ca. — 2·0 v. in the presence of magnesium ions. Evidently in the solution of oxalate of the quaternary amine, the oxalate anions are also being reduced at the dropping mercury kathode this owing to the presence of the divalent kations of magnesium.

However, no simple relation between the concentration of magnesium ions and the height of such maxima or "waves" could have been derived from our experiments, so that the conclusion has been arrived at that magnesium ions are polarographically not determinable quantitatively.

Specimens used for these experiments were tested for purity by the polarographic method and were — moreover — used in such a dilution, that impurities could not interfere. The important solutions of quaternary bases and their salts were made from reagents prepared in a high degree of purity by the firm Ing. G. J. Dříza.

The author's best thanks are due to Professor J. Heyrovský, for his kind and helpful interest.

Received March 1932.

The Physico-chemical Institute
of the Charles University, Prague.

Summary.

The conditions were sought at which calcium and magnesium would be electro-deposited at the dropping mercury kathode without the simultaneous evolution of hydrogen.

It has been found that calcium deposits reversibly from alkaline solutions containing quaternary amine bases. Its electro-deposition gives on the polarographic current-voltage curves reproducible saturation currents, the magnitude of which is proportional to the concentration of calcium ions. The amine should be 0·01 to 0·1 n. and the calcium about tentimes more dilute. It is thus possible to estimate calcium ions, in absence of lithium and in a concentration of other metals not exceeding 15 times that of calcium, in dilutions down to 10^{-5} *gr*-equiv. p. l. with a precision of $\pm 5\%$.

The electro-deposition of magnesium could not have been freed from the simultaneous evolution of hydrogen. In solutions of tetramethylammonium oxalate magnesium is deposited under a simultaneous reduction of oxalate anions at the dropping mercury kathode.

SUR L'ACIDE *d*-GALACTURONIQUE ET LES PRODUITS DE SA MÉTHYLATION

par K. SMOLEŃSKI et M. CICHOCKI.

Des produits hydrolytiques des matières pectiques, l'acide *d*-galacturonique fut extrait à l'état cristallisé presque simultanément par F. Ehrlich,[1]) qui l'isola sous la forme de l'acide anhydre $C_6H_{10}O_7$, et, indépendamment, par K. Smoleński et W. Włostowska[2]) qui obtinrent son hydrate $C_6H_{10}O_7 . H_2O$.

Dans la présente communication, nous complétons sous divers rapports les indications des auteurs cités, et, entre autres, rendons compte de la méthylation de l'acide galacturonique.

I. L'hydrate de l'acide *d*-galacturonique cristallise dans l'alcool en longues, fines aiguilles. En tube capillaire, il se ramollit, entre 109 et 110°, puis change de couleur, passant successivement du rose au brun léger, pour fondre une deuxième fois à 158° avec décomposition ultérieure.

Son *pouvoir rotatoire spécifique* en solution aqueuse, pour *c* = 1·987 *gr*/100 *cc*, est le suivant:

Temps écoulé après la dissolution	$[\alpha]_D^{20}$ pour l'hydrate	calculé pour $C_6H_{10}O_7$
5 min.	+ 77·93°	+ 85·1°
36 »	+ 58·07°	+ 63·5°
2 heures	+ 53·72°	+ 58·7°
3 » 1/2	+ 52·24°	+ 57·1°
24 »	+ 52·24°	+ 57·1°

Le *chiffre d'acide* pour 100 *gr* de substance a été trouvé égal à 458 *cc* de *NaOH N*/1 (dans le temps nous l'avions trouvé respectivement 452 et 457 *cc*), alors que la valeur théorique est de 471 *cc*.

---

[1]) *Deutsche Zuckerindustrie* 1924, *49,* 1046; *Biochem. Zeit.* 1926, *168,* 263; *Ber.* 1929, *62,* 1974.

[2]) *Roczniki Chemji* 1926, *6,* 743 et 1927, *7,* 636.

Une partie de l'acide galacturonique paraît exister dans la solution sous la forme d'une lactone.

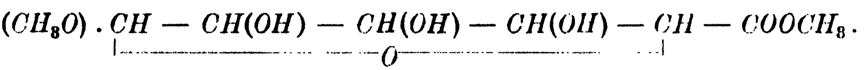
Le *pouvoir réducteur,* déterminé exactement pour des pesées allant de 23 à 92 *mgr* de $C_6H_{10}O_7$, s'est révélé identique à celui du galactose.

Le *rendement en acide mucique* formé lors de l'oxydation par l'acide azotique étendu suivant le procédé van der Haar, et déterminé sur des poids variables, ressort des chiffres suivants: 92·5 et 137 *mgr* de $C_6H_{10}O_7$ ont respectivement fourni 35 et 78 *mgr* d'acide mucique.

La *détermination du rendement en furfurol* engendré en distillant l'acide galacturonique avec l'acide chlorhydrique à 12$^0/_0$ d'après la méthode de Tollens a montré que pour obtenir la teneur en acide galacturonique anhydre $C_6H_8O_6$ il faut multiplier par 2·58 le poids du furfurol-phloroglucide trouvé.

Méthyl-*d*-galacturonide et son éther méthylique.

L'hydrate galacturonique pur, cristallisé, a été soumis à la méthylation d'après la méthode d'E. Fischer, en chauffant, en tube scellé, 1 partie d'hydrate avec 20 parties d'alcool absolu renfermant 0·25$^0/_0$ d'HCl, pendant 50 heures au bain-marie. Après élimination de l'acide chlorhydrique par agitation avec la quantité théorique de carbonate d'argent, le filtrat concentré nous a donné, après quelques jours, de beaux cristaux rhombiques qui se sont révélés être de l'éther méthylique de méthyl-*d*-galacturonide pur de formule $C_8H_{14}O_7$:



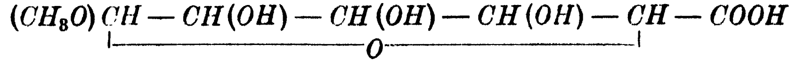
$$(CH_8O)\,.\,\underbrace{CH - CH(OH) - CH(OH) - CH(OH) - CH}_{O} - COOCH_8\,.$$

Le rendement en substance pure cristallisée était d'environ 30$^0/_0$ de l'acide mis en œuvre. Le corps est bien soluble dans l'eau et l'alcool méthylique, peu dans l'alcool éthylique, presque insoluble dans l'acétone. Il ne réduit pas directement la liqueur cupropotassique, tandis que après hydrolyse une réduction énergique a lieu. La solution aqueuse est presque neutre. Le point de fusion est entre 137 et 138^0.

	Composition élémentaire		*Indice d'éther*	CH_3OH
$C_6H_8O_7(CH_8)_2$:				
Calculé	C 43·24$^0/_0$,	H 6·31$^0/_0$	450·4 *cc* de $NaOH$ $N/1$	28·85$^0/_0$
Trouvé	C 43·14$^0/_0$,	H 6·42$^0/_0$	447·0 *cc* de $NaOH$ $N/1$	28·05$^0/_0$
	43·17$^0/_0$	6·79$^0/_0$		

Le *pouvoir rotatoire* en solution aqueuse, pour $c = 0{\cdot}457$ *gr/*100 *cc*, a été trouvé $[\alpha]_D^{20} = + 124{\cdot}9^0$.

En saponifiant le corps par une solution de baryte caustique on obtient le sel barytique de l'acide méthyl-galacturonique dont on met en liberté le *méthyl-d-galacturonide* (acide méthyl-*d*-galacturonique) $C_7H_{12}O_7$:



$$(CH_8O)\,\underbrace{CH - CH(OH) - CH(OH) - CH(OH) - CH}_{O} - COOH$$

Ce corps, obtenu à l'état microcristallin, est bien soluble dans l'eau, moins facilement dans l'alcool éthylique, presque insoluble dans l'acétone. Il réduit seulement après hydrolyse. Une solution aqueuse de concentration $c = 0{\cdot}5\%$ présente un p_H environ 1·8—2·0. Le point de fusion est entre 115 et 116°.

Composition élémentaire	*Chiffre d'acide*	CH_3OH
$C_6H_9O_7 . CH_8$:		
Calculé C 40·38%, H 5·77%	480·8 *cc* de $NaOH$ $N/10$	15·38%
Trouvé C 40·21%, H 5·81%	468·9 *cc* de $NaOH$ $N/10$	14·95%
40·26% 5·89%		

Pouvoir rotatoire spécifique pour $c = 0{\cdot}448$: $[\alpha]_D^{20} = + 138{\cdot}5^0$.

Méthyl-d-galacturonate de baryum. Le sel a été obtenu à l'état microcristallin. Il est bien soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et l'acétone. Les dosages respectifs du carbone, de l'hydrogène, du baryum et de l'alcool méthylique répondent exactement à la formule $(C_6H_8O_7CH_8)_2Ba$. Le pouvoir rotatoire pour $c = 1{\cdot}04$ *gr* est $[\alpha]_D^{20} = + 103{\cdot}9^0$.

Le filtrat après les cristaux de l'éther méthylique du méthyl-*d*-galacturonide décrit plus haut, maintenu au dessiccateur pendant un temps prolongé, finit par fournir un épais sirop dont l'analyse (dosage de C, H, CH_8OH, indice d'éther) donnait les mêmes chiffres qu'on obtient avec le produit cristallisé, en d'autres termes, constituait lui encore un éther méthylique du méthyl-*d*-galacturonide. Par contre, il s'en différenciait par son pouvoir rotatoire qui a été trouvé, pour $c = 3{\cdot}91$ *gr*, égal à $[\alpha]_D^{20} = - 36{\cdot}92^0$. Il est hors de doute qu'on est en présence d'une isomérie d'ordre stéréochimique. De même que chez les sucres simples, l'alcoylation des acides hexuroniques donne deux stéréoisomères ne différant l'un de l'autre que par la position de l'hydrogène et du méthoxyle liés au carbone aldéhydique. De même que deux alcoylo-glucosides correspondent à deux formes d'un sucre simple, désignées par α et β et qui dépendent de la position dans l'espace de OH et H au carbone dit aldéhydique, les deux méthylgalacturonides correspondent à deux formes d'acide galacturonique qu'on doit également désigner par α et β. De ces deux formes d'acide galacturonique celle qu'on connaît le mieux est la forme à pouvoir rotatoire droit élevé. C'est sous cette forme que, d'accord avec F. Ehrlich, nous appelons forme α, que l'acide galacturonique existe dans l'hydrate cristallisé étudié par nous. Sa rotation $[\alpha]_D^{20°}$, observée immédiatement après dissolution, est probablement supérieure à $+ 100^0$. Lorsque la solution est abandonnée, la forme α passe successivement en forme β qui est évidemment faiblement dextrogyre ou même lévogyre. A mesure qu'il y a transformation en β, le pouvoir rotatoire, fortement droit au début, diminue graduellement pour atteindre $[\alpha]_D^{20°} = + 57{\cdot}0^0$, lorsqu'il y a équilibre entre les formes α et β.

Des deux éthers méthyliques isomères, la forme cristallisée à pouvoir rotatoire élevé répond avec le plus de vraisemblance à la forme α, fortement dextrogyre, de l'acide galacturonique, et doit également être désignée par α. La deuxième forme, amorphe, de l'éther méthylique (qui d'ailleurs n'a certainement pas encore été préparé à l'état pur) constitue donc la forme β.

A partir de l'éther méthylique de l'acide β-méthyl-*d*-galacturonique nous avons préparé, d'une part, l'acide β-méthyl-*d*-galacturonique libre, dont le pouvoir rotatoire, pour $c = 1{\cdot}872$ *gr*, était $[\alpha]_D^{20°} = - 32{\cdot}3^0$, d'autre part, son sel barytique $(C_6H_8O_7CH_8)_2Ba$, chez lequel $[\alpha]_D^{20°}$ est de $- 38{\cdot}6^0$ pour $c = 1{\cdot}611$ *gr*. A l'analyse élémentaire (C, H, Ba) et au dosage de CH_8OH, l'un et l'autre corps ont donné des chiffres concordant avec les formules ci-dessus.

En résumé, lors de la méthylation, d'après la méthode d'E. Fischer, de l'acide *d*-galacturonique hydraté on obtient un mélange d'éthers méthyliques α et β de méthyl-*d*-galacturonide, dont l'isomère α, à pouvoir rotatoire droit élevé, a été obtenu à l'état pur, sous forme de beaux cristaux.

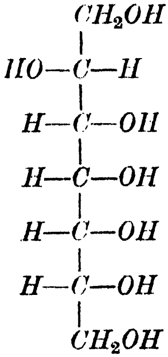
Mars 1932.

Institut technologique des hydrates de carbone
à l'École Polytechnique de Varsovie
(Pologne).

SUR L'IDENTITÉ DE LA VOLÉMITE (α-SÉDOHEPTITE) ET LA β-*d*-MANNOHEPTITE

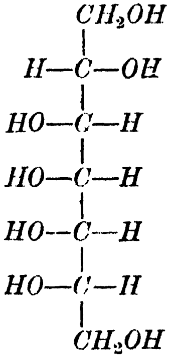
par V. ETTEL.

A cet alcool heptavalent, extrait, d'une part, du champignon Lactarius volemus, d'autre part, des racines de certaines Primulacées (Primula officinalis, Primula grandiflora, etc.), la configuration suivante a été assignée par La Forge et Hudson:



$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

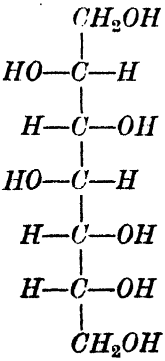
ou



$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

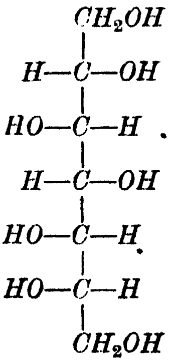
Cette formule spatiale ne saurait être exacte pour des raisons que je signalerai plus bas.

Pour les heptites $C_7H_{16}O_7$, la théorie du carbone asymétrique prévoit la possibilité de 16 formes stéréoisomères que voici:



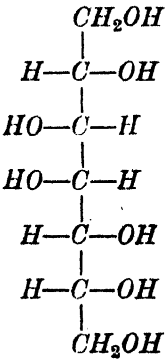
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

I



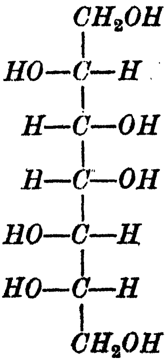
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

II



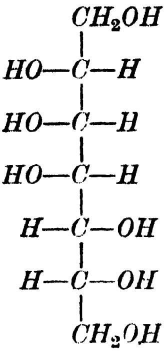
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

III



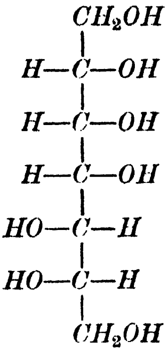
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

IV



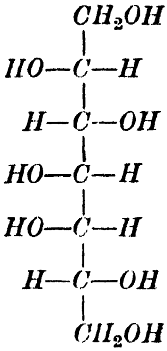
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

V



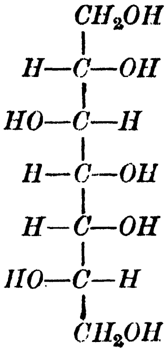
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

VI



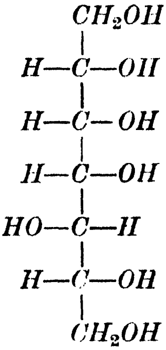
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

VII



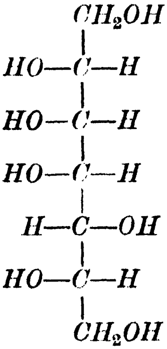
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

VIII



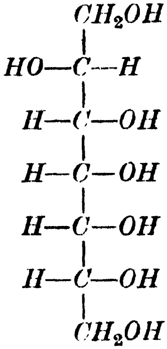
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

IX



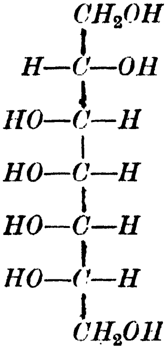
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

X



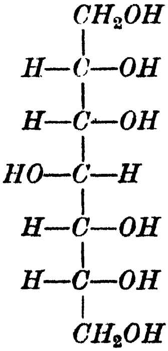
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

XI



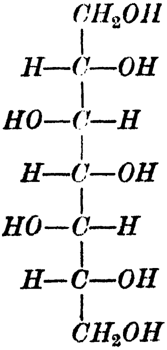
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

XII



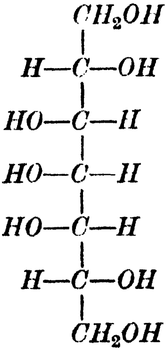
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

XIII



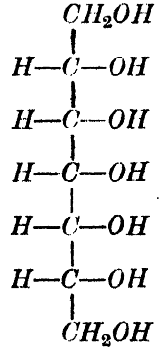
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

XIV



$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

XV



$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

XVI

Parmi ses formules, les douze premières (I à XII) correspondent à des heptites optiquement actives, les quatre dernières (XIII à XVI) à des heptites inactives par compensation optique. Les douze premières formules constituent six paires d'antipodes.

Jusqu'à présent, les heptites suivantes ont été effectivement préparées:

la *β-d*-glucoheptite (I)
l'*α-d*-mannoheptite ou *α-l*-galaheptite (III)
la *β-d*-mannoheptite ou *α-d*-altroheptite (V)
la *β-d*-galaheptite ou *α-d*-guloheptite (VII)
la *β-d*-guloheptite ou *β-l*-altroheptite (IX)

Parmi leurs antipodes les deux suivantes

l'*α-l*-mannoheptite ou *α-d*-galaheptite (IV) et
la *β-l*-galaheptite ou *α-l*-guloheptite (VIII)

en somme 8 heptites actives

et enfin l'*α-d*-glucoheptite inactive (XIII).

Les configurations XIII, XIV, XV, XVI n'entrent pas en ligne de compte pour la volémite, parce qu'elles représentent des systèmes symétriques par compensation dans la molécule elle-même, alors que la volémite est optiquement active.

La paire de formules I—II doit être éliminée, parce qu'elle constitue l'arrangement de la *β*-glucoheptite déjà connue et distincte de la volémite.

De même la paire III—IV est à écarter, c'est en effet la configuration de la perséite, sucre-alcool étudié à fond et complètement différent de la volémite.

Les paires VII—VIII et IX—X ne sont pas plus admissibles pour la volémite, parce que la première représente l'arrangement *β*-galaheptitique, la seconde, l'arrangement *β*-guloheptitique qui existent, le premier, dans la *β*-galaheptite déjà connue et le second dans la *β-d*-guloheptite distinctes l'une et l'autre de la volémite: En effet, le point de fusion de l'une et l'autre est situé vers 130°, et les deux sucres-alcools présentent un pouvoir rotatoire qui, quoique peu considérable, est toujours mesurable. Par contre, la volémite fond à 153° et son $[\alpha]_D^{20} = +2{\cdot}25^0$ est assez élevé en comparaison de celui des sucres-alcools précédents.

Il ne reste donc plus qu'à décider entre les paires V—VI et XI—XII.

A cet effet, comparons les caractères de la *β-d*-mannoheptite avec ceux de la volémite:

La *β-d*-mannoheptite fut préparée pour la première fois par G. Peirce[3]) en réduisant le *β-d*-mannoheptose, plus tard, par F. B. La Forge[4]) en réduisant le mannoheptose extrait des fruits de Persea gratissima, ce qui fournit en même temps l'*α-d*-mannoheptite (perséite). Dans l'un et l'autre cas la *β-d*-mannoheptite n'a été caractérisée que par son point de fusion et le pouvoir rotatoire, et on n'a pas préparé de dérivés.

Peirce indique que la *β-d*-mannoheptite se ramollit entre 150 et 153^0 pour ne fondre qu'à 217^0 en donnant un liquide limpide. La Forge dit que la *β-d*-mannoheptite impure fond à 140^0 et que le liquide trouble formé devient limpide à 215^0; pour le produit pur il donne $149-155^0$ comme point de fusion.

Suivant Peirce le pouvoir rotatoire de la *β-d*-mannoheptite est $[\alpha]_D^{22} = +2{\cdot}27^0$ pour une solution aqueuse à $10^0/_0$, La Forge trouve, pour une solution de concentration sensiblement égale, $[\alpha]_D^{20} = +2{\cdot}55^0$.

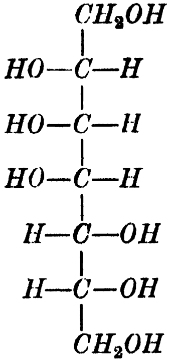
En y opposant les données de la volémite, qui fond à 153^0 (le liquide trouble devient clair au-dessus de 190^0), et présente $[\alpha]_D^{20} = +2{\cdot}25^0$, je constatai une concordance frappante, ce qui fit naître le soupçon que la volémite et la *β-d*-mannoheptite, prétendus différents, sont, selon toute vraisemblance, identiques l'une à l'autre. Pour corroborer cette manière de voir, j'ai soumis la volémite et son acétal tribenzoïque d'une part et la *β-d*-mannoheptite d'autre part, à une étude comparative plus approfondie, et j'ai préparé à notre laboratoire cette dernière heptite. Les résultats de mes observations se trouvent résumés dans le tableau suivant:

	volémite	*β-d*-mannoheptite
point de fusion	153^0	150^0
$[\alpha]_D^{20}$ en solution aqueuse à $3^0/_0$	$+2{\cdot}07^0$	$+1{\cdot}9^0$
$[\alpha]_D^{20}$ pour une solution de 0·2 *gr* d'heptite, 0·5 *gr* borax dans 7 *cc* d'eau	$+22{\cdot}8^0$	$+24{\cdot}2^0$
acétal tribenzoïque p. de f.	214^0	210^0
$[\alpha]_D^{20}$ pour une solution à $1^0/_0$ de $CHCl_3$.	$-1{\cdot}7^0$	$-1{\cdot}3^0$
$[\alpha]_D^{20}$ pour une solution à $1^0/_0$ de pyridine .	$-48{\cdot}4^0$	$-42{\cdot}8^0$.

L'accord est si considérable qu'il n'y a pas de doute sur l'identité des deux heptites en question. Comme, d'autre part, La Forge et Hudson ont démontré, il y a assez longtemps, l'identité de la volémite avec l'*α*-sédoheptite, on peut écrire

volémite = *α*-sédoheptite = *β-d*-mannoheptite (V)

en d'autres termes, la configuration de la volémite est la suivante:



$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

volémite
β-d-mannoheptite

Ce fait nous dispense de tenir compte de la paire XI—XII signalée plus haut.

Les déductions de La Forge relatives à la formule spatiale de la volémite tombent, et avec elles, en même temps, sa conclusion sur la configuration de la *β*-sédoheptite et du sédoheptose (voir le mémoire suivant).

Faisons remarquer que dans l'établissement de l'identité de l'*α*-sédoheptite avec la volémite il restait comme point vulnérable l'acétal acétique de ces heptites. Bougault et Allard5) qui préparèrent à partir de la volémite un acétal acétique de composition non définie, donnent son point de fusion à 206° et son pouvoir rotatoire en solution de chloroforme égal à —46·4°. La Forge indique pour l'acétal acétique de l'*α*-sédoheptite le point de fusion 191—194° et le pouvoir rotatoire en solution chloroformique — 45·55°. Dans un récent travail,6) j'avais trouvé le point de fusion de l'acétal triacétique de la volémite à 162°, le pouvoir rotatoire en solution chloroformique —72·35°. J'avais expliqué l'écart entre les deux valeurs en admettant que l'acétal de Bougault constitue soit un isomère, soit un acétal inférieur.

J'ai réussi depuis à élucider cette discordance. En effet, j'ai pu isoler des eaux mères après la cristallisation de l'acétal à point de fusion peu élevé un autre acétal de la volémite, fondant celui-ci à 201° et tournant, en solution chloroformique —51·90°, et qui est évidemment identique à l'acétal acétique observé par Bougault. L'analyse élémentaire révèle qu'il s'agit d'un acétal triacétique, donc d'un isomère. L'acétal à point de fusion élevé de la volémite est donc identique à l'acétal de l'*α*-sédoheptite. L'identité de la volémite avec l'*α*-sédoheptite a donc reçu, après les déductions de La Forge et Hudson,1) une preuve de plus.

Partie expérimentale.

1. Épimérisation de l'acide *α-d*-mannoheptonique.

250 *gr* d'acide *α-d*-mannoheptonique, dissous dans 1250 *cc* d'eau, ont été additionnés de 250 *gr* de pyridine pure, puis chauffés, en autoclave, pendant 4 heures à 140—145°. Après refroidissement, le liquide a été filtré, alcalinisé par une solution chaude de 250 *gr* de baryte caustique et abandonnée au repos, pendant lequel il a déposé le sel de baryum, difficilement soluble, de l'acide *α-d*-mannoheptonique qu'on a purifié ensuite par cristallisation dans l'eau bouillante. Le filtrat après le sel barytique ainsi que les eaux mères de la cristallisation ont été réunis, puis évaporés à sec dans le vide.

Le mélange de sels barytiques des acides mannoheptoniques *α* et *β* a été séparé par cristallisation fractionnée dans l'eau. Le sel de l'acide *α*-mannoheptonique, moins soluble, se sépare le premier et à l'état d'une gélatine rappelant le gel de silice. L'évaporation des eaux mères donne le *β*-mannoheptonate de baryum sous forme d'un sable cristallin.

Les sels de baryum des deux acides se ressemblent beaucoup par leur aspect, ce qui explique le fait que pendant longtemps l'acide *β-d*-mannoheptique ait échappé à l'attention des chercheurs lors de la synthèse cyanhydrique, de sorte qu'on a pu supposer la formation de l'acide *α*-mannoheptonique seul. En réalité, il se forme dans cette réaction une proportion considérable (15°/₀ environ) d'acide *β*.

Des sels de baryum, les acides respectifs ont été mis en liberté au moyen d'acide sulfurique. En somme, de cette première épimérisation on a pu régénérer environ 150 *gr* d'acide *α-d*-mannoheptonique inaltéré qu'on a soumis ensuite à une nouvelle épimérisation.

Pour obtenir l'acide *β* à l'état de complète pureté, je l'ai transformé en phénylhydrazide qui est bien plus soluble que la phénylhydrazide de l'acide *α*. Plus tard, j'ai toutefois constaté qu'on atteint le but bien plus rapidement et avec moins de pertes en passant par le sel calcique de l'acide *β* qui cristallise beaucoup plus facilement que le sel de baryum.

L'acide qui avait été purifié en passant par la phénylhydrazide, n'avait aucune tendance à cristalliser; c'est pourquoi je l'ai transformé en *β*-mannoheptonate de calcium. Après deux recristallisations dans l'eau, le sel pur a été traité par l'acide oxalique. L'acide *β* ainsi mis en liberté ne tarda pas à cristalliser. Recristallisé dans l'alcool dilué, il forme de fines aiguilles fondant à 155°, tournant en solution aqueuse à 4°/₀ $[\alpha]_D^{20} = -2{\cdot}9^0$. Par chauffage, il passe partiellement à l'état d'une lactone qu'il m'a toutefois été impossible d'isoler. Les eaux mères après la cristallisation ont été transformées en sel de baryum qui, lorsqu'il est à l'état pur, cristallise assez bien.

Analyse des sels:

$(C_7H_{18}O_8)_2Ca$: Calculé Ca 8·18°/₀.
Trouvé Ca 8·36°/₀.
$(C_7H_{18}O_8)_2Ba$: Calculé Ba 23·37°/₀.
Trouvé Ba 23·26°/₀.

Préparation du β-mannoheptose.

Le sirop renfermant environ 20 *gr* d'acide β-*d*-mannoheptonique a été maintenu, pendant 4 heures, à 80—90° dans le vide, pour que l'acide passe à l'état de lactone. Le produit a été réduit ensuite, de la façon habituelle, au moyen d'amalgame de sodium à 2°/₀. Le β-mannoheptose obtenu, abandonné au dessiccateur, a fini par cristalliser au bout de huit jours.

La purification du sucre par cristallisation dans l'alcool dilué présentait des difficultés considérables, car il se séparait constamment à l'état d'un sirop qui ne cristallisait qu'après un repos très prolongé. Après plusieurs cristallisations, j'ai cependant obtenu le β-*d*-mannoheptose pur sous forme d'agrégats sphériques, composés de fines aiguilles fondant à 140° et tournant, en solution aqueuse à 5°/₀, $[\alpha]_D^{20} = 7{\cdot}61^0$. Cette valeur restait constante même au bout de 48 heures.

Les eaux mères de la cristallisation du sucre ont été utilisées pour préparer la *p-bromophénylhydrazone de β-d-mannoheptose.* Je l'ai obtenue sous forme d'aiguilles jaunâtres, très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool à chaud, fusibles entre 191 et 193° avec décomposition. En solution dans la pyridine, l'hydrazone ne montrait aucun pouvoir rotatoire.

Analyse:

$C_{13}H_{19}O_6N_2Br$: Calculé Br 21·09°/₀.
Trouvé Br 21·23°/₀.

Réduction du β-*d*-mannoheptose en β-*d*-mannoheptite.

7 *gr* de β-*d*-mannoheptose ont fourni, par le procédé courant à l'amalgame de sodium, 3 *gr* environ d'heptite presque pure, fondant à 140°. Des cristallisations réitérées dans l'alcool dilué firent monter ce point de fusion à 150°.

De même que chez la volémite (et d'autres sucres) le liquide formé par la fusion est imprégné de fines bulles de gaz qui s'échappent lors du chauffage ultérieur. Suivant la vitesse de ce dernier, le liquide devient clair à des températures allant de 180 à 210°. C'est ce point de clarification que G. Peirce (l. c.) avait faussement pris pour le point de fusion du sucre.

La β-*d*-mannoheptite pure présente, en solution aqueuse à 3%, $[\alpha]_D^{20} = +1{\cdot}9°$; l'addition de borax fait monter le pouvoir rotatoire d'une manière considérable: Une solution 0·2 *gr* de substance et de 0·5 *gr* de borax dans 7 *cc* d'eau dévie: $[\alpha]_D^{20} = +24{\cdot}2°$.

Dans des conditions pareilles, la volémite tourne respectivement +2·07° et +22·8°.

Le mélange des deux heptites ne produit aucun abaissement du point de fusion.

L'un et l'autre faits prouvent l'identité de la volémite et de la β-*d*-mannoheptite.

Acétal tribenzoïque de la β-*d*-mannoheptite.

Les sirops obtenus lors de la cristallisation de la β-*d*-mannoheptite ont été transformés en acétal benzoïque. A cet effet, 4 *gr* d'heptite sirupeuse, dissous dans 6 *cc* d'acide sulfurique à 50%, ont été agités avec 6 *cc* d'aldéhyde benzoïque. Au bout d'une demi-heure, le mélange s'est solidifié, après quoi l'acétal formé a été essoré, lavé à l'éther, puis recristallisé dans l'alcool. Il fondait vers 150°.

La purification du produit est pénible, ce qui est probablement dû à la formation, dans les conditions ci-dessus, d'au moins deux acétals, dont l'un est très soluble dans le toluène, l'autre assez peu. La séparation de ces acétals entraîne des pertes considérables.

Après purification, l'acétal bien soluble dans le toluène fondait à 210°; il déviait, en solution dans le chloroforme à 1%, $[\alpha]_D^{20} = -1{\cdot}3°$, en solution dans la pyridine à 1%, $[\alpha]_D^{20} = -42{\cdot}8°$. Le corps est donc identique à la tribenzalvolémite décrit par moi (l. c.).

En ce qui concerne le deuxième acétal, difficilement soluble dans le toluène, je n'ai pas réussi à le préparer à l'état tout à fait pur. Le produit fondait entre 190 et 195°, déviait, en solution chloroformique à 1%, $[\alpha]_D = -27{\cdot}7°$, en solution pyridinique à 1%, $[\alpha]_D^{20} = -72{\cdot}60$. Il n'a pas été analysé. Cependant, du comportement analogue du triacétal de la volémite, pour lequel, ainsi que j'ai signalé plus haut, on a pu obtenir deux corps isomères à propriétés analogues (l'acétal peu soluble possède un pouvoir rotatoire bien plus élevé que l'acétal facilement soluble), on est porté à supposer qu'il s'agit d'un isomère.

Acétals triacétiques de la volémite.

Pour trancher les contradictions relatives au point de fusion et au pouvoir rotatoire des acétals acétiques respectivement de la volémite et de l'α-sédoheptite, j'ai préparé, à partir de 5 *gr* de volémite, son acétal en suivant les indications données par La Forge pour l'α-sédoheptite.

5 *gr* de volémite, en solution dans 10 *cc* d'acide sulfurique à $50^0/_0$, ont été agités avec 10 *gr* d'aldéhyde acétique, puis le tout a été abandonné au repos dans une glacière. Le lendemain, le produit a été essoré, lavé à l'éther, recristallisé dans le benzène. Ainsi purifié, il fondait entre 125° et 130°. Par cristallisation dans le benzène, il a pu être séparé en deux fractions. L'une, celle moins soluble, a fini par fournir, après plusieurs recristallisations, un acétal fondant entre 161 et 162°, déviant, en solution chloroformique à $1^0/_0$, $[\alpha]_D^{20} = -74·3^0$. Cet acétal, je l'avais identifié (l. c.) comme étant un triacétal.

L'évaporation des eaux mères benzéniques a donné un deuxième acétal, très soluble dans le benzène et qui, recristallisé dans l'alcool et le toluène, fondait à 201° et déviait, en solution chloroformique à $1^0/_0$, $[\alpha]_D^{20} = -51·9^0$, en solution pyridinique à $1^0/_0$, $[\alpha]_D^{20} = -74·4^0$. Cet acétal est évidemment identique à l'acétal décrit par **Bougault** et **Allard** (l. c.) qui donnent comme point de fusion 206° (au bloc Maquenne) et comme pouvoir rotatoire en solution chloroformique: $[\alpha]_D = -46·4^0$.

Si, pour préparer l'acétal, on se sert de paraldéhyde, il se forme surtout l'acétal peu soluble, ce qui explique l'insuccès des essais que j'ai fait dans le temps.

Analyse:

Substance: 0·2245 *gr*, CO_2 0·4442 *gr*, H_2O 0·1472 *gr*.

$C_{18}H_{22}O_7$: Calculé C $53·76^0/_0$, H $7·64^0/_0$.

Trouvé C $53·96^0/_0$, H $7·34^0/_0$.

Il s'agit donc d'un triacétal isomère de celui décrit plus haut. Le fait de la formation de deux triacétals acétiques et benzoïques ne saurait nullement surprendre si on se rend compte du nombre impair des oxhydryles dans la molécule de volémite.

Laboratoire organique VTU Prague-Pohořelec.
(Tchécoslovaquie).

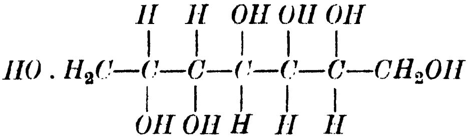
Bibliographie:

1) F. B. **La Forge** et C. S. **Hudson**: *Journ. Biol. Chem.* XXX (1917) 61, LXXIX (1928) 1.
2) F. B. **La Forge**: *Journ. Biol. Chem.* XLII (1920) 367.
3) G. **Peirce**: *Journn. Biol. Chem.* XXIII (1915) 327.
4) F. B. **La Forge**: *Journ. Biol. Chem.* XXVIII (1917) 511.
5) J. **Bougault** et G. **Allard**: *Comp. Rend.* (1902) *135*, 796.
6) V. **Ettel**: *Collection 1* (1929), 288.

SUR LA CONFIGURATION DU SÉDOHEPTOSE

par V. ETTEL.

Dans la note précédente sur la configuration de la volémite,[1] j'ai démontré que ce sucre-alcool est identique à la *β-d*-mannoheptite

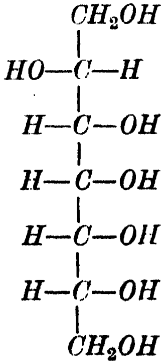


$$\begin{array}{cccccccccccc} & & H & & H & & OH & & OH & & OH & \\ & & | & & | & & | & & | & & | & \\ HO\,.\,H_2C & — & C & — & C & — & C & — & C & — & C & —CH_2OH \\ & & | & & | & & | & & | & & | & \\ & & OH & & OH & & H & & H & & H & \end{array}$$

et confirmé l'opinion de F. B. La Forge et C. S. Hudson[2]) qu'il est, en outre, identique à l'*α*-sédoheptite prenant naissance, à côté de la *β*-sédoheptite, dans la réduction du sédoheptose.

En partant de la supposition que l'*α*-sédoheptite diffère de toutes les heptites connues et possède par conséquent la seule configuration restant pour une heptite optiquement active, celle d'une alloheptite, La Forge déduisit la configuration des deux sédoheptites et essaya, de plus, d'établir celle du sédoheptose.

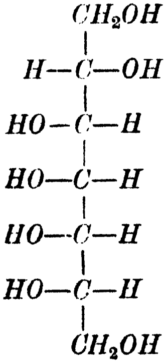
Suivant La Forge[3]) l'*α*-sédoheptite aurait la configuration



$$\begin{array}{rcl} & CH_2OH & \\ & | & \\ HO— & C & —H \\ & | & \\ H— & C & —OH \\ & | & \\ H— & C & —OH \\ & | & \\ H— & C & —OH \\ & | & \\ H— & C & —OH \\ & | & \\ & CH_2OH & \end{array}$$

d-alloheptite (*d*-taloheptite)

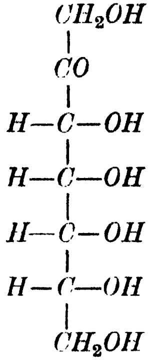
ou



$$\begin{array}{rcl} & CH_2OH & \\ & | & \\ H— & C & —OH \\ & | & \\ HO— & C & —H \\ & | & \\ HO— & C & —H \\ & | & \\ HO— & C & —H \\ & | & \\ HO— & C & —H \\ & | & \\ & CH_2OH & \end{array}$$

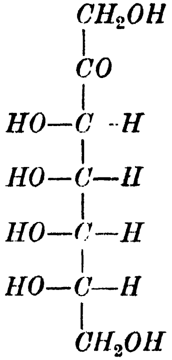
l-alloheptite (*l*-taloheptite)

et le sédoheptose une des formules



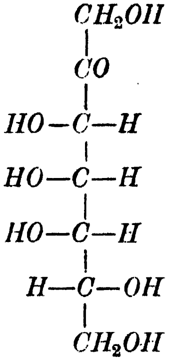
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

d-allocétoheptose



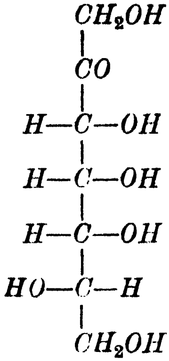
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

l-allocétoheptose



$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

d-talocétoheptose



$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

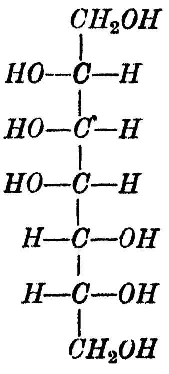
l-talocétoheptose

Or, la supposition de La Forge s'est montrée erronée, car l'*α*-sédoheptite est identique à la *β*-*d*-mannoheptite, et le sédoheptose doit en conséquence dériver de cette dernière heptite. Cette circonstance facilite essentiellement l'établissement exact de la configuration.

De la *β*-*d*-mannoheptite on peut déduire, outre deux aldoses, en somme cinq sucres cétoniques, vu qu'en théorie les cinq fonctions alcool secondaires peuvent indifféremment être transformées en fonction cétone. Chez les cétoses qu'on rencontre dans la nature, la fonction cétone se trouve régulièrement sur le carbone 2 (2-cétoses), il est donc très vraisemblable que le sédoheptose, étant un sucre naturel, présentera, lui aussi, sa fonction cétone au carbone 2.

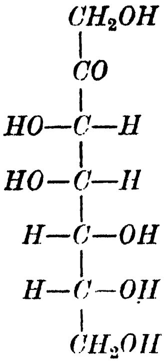
Toutefois, le sédoheptose différant des aldoses et cétoses connus en ce qu'il donne, par chauffage avec les acides étendus, un anhydride à caractères frappants (il ne réduit pas la liqueur cupropotassique, n'offre pas le phénomène de la mutarotation, etc.), la possibilité qu'il constitue un 3-cétose ou un 4-cétose, ne saurait être exclue à priori. Aussi tient-on compte, dans les considérations qui suivent, même de ces éventualités peu probables d'ailleurs.

De la *β*-*d*-mannoheptite



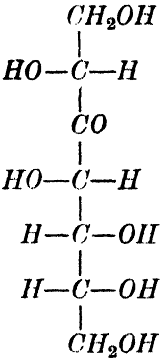
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

on peut dériver théoriquement les cétoheptoses suivants:



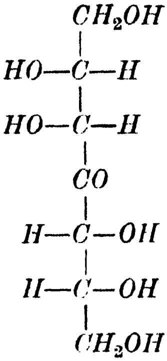
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

I



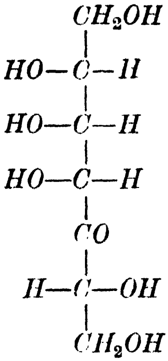
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

II



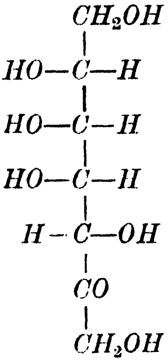
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

III



$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

IV

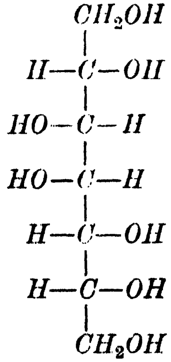


$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

V

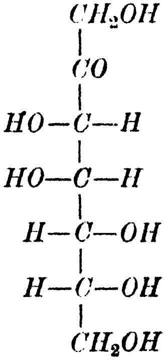
Par réduction, chacune de ces heptoses doit conduire à la *β-d*-mannoheptite, les cétoses I, II, IV, V doivent en outre donner une autre heptite, et cette dernière décidera de la configuration dans le cas qui nous occupe: parmi les diverses configurations le sédoheptose aura celle qui conduit à la *β*-sédoheptite.

Le cétose I donne, par réduction, la *d*-*β*-mannoheptite (volémite) et la *α*-*d*-mannoheptite (perséite):



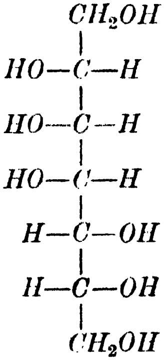
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

α-d-mannoheptite
(perséite)



$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

d-mannocétoheptose

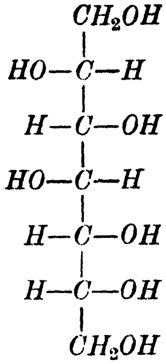


$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

β-d-mannoheptite
(volémite)

il est donc identique au *d*-mannocétoheptose extrait par F. B. La Forge[4]) des fruits de Persea gratissima. La différence de ce dernier sucre d'avec le sédoheptose a été démontrée, par cet auteur, d'une façon sûre.

Les configurations II, III, IV paraissent peu vraisemblables pour un cétose naturel. La configuration II ne convient pas, car un tel heptose devrait conduire à une heptite de configuration suivante:



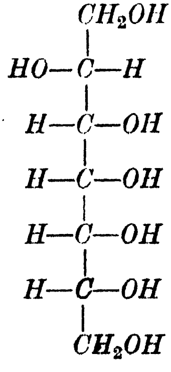
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

β-*d*-glucoheptite

Or, La Forge (l. c.) a démontré que la *β*-sédoheptite n'est point identique à la *β*-*d*-glucoheptite. La configuration II se trouve donc exclue.

La formule III n'entre pas davantage en ligne de compte, parce que la réduction de l'heptose correspondant ne devrait fournir qu'une seule heptite, la *β*-*d*-mannoheptite. Or, dans la réduction du sédoheptose il se forme deux heptites.

Il ne reste donc plus qu'à décider entre les configurations IV et V. La formule IV représente un cétose· dont la réduction engendrerait, outre la *β*-*d*-mannoheptite, l'alloheptite optiquement active

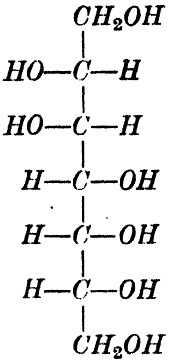


$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

d-alloheptite

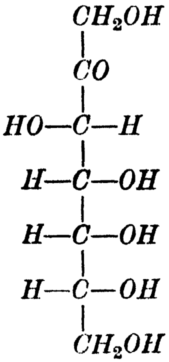
Cette configuration est, parmi celles des heptites actives, la seule qui reste disponible, car toutes les autres appartiennent à des heptites déjà connues. Si donc elle était celle de la *β*-sédoheptite, ce sucre-alcool devrait être optiquement actif et différer par ces caractères de toutes les heptites connues.

Mais c'est la configuration V qui est la plus vraisemblable, parce qu'elle répond à un 2-cétose. Un sucre de cette configuration devrait fournir, lors de la réduction, à côté de la *β-d*-mannoheptite aussi la *β-l*-guloheptite:



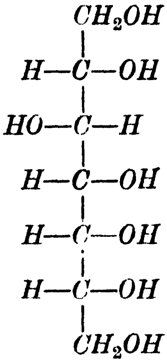
$$\begin{array}{rcl} & CH_2OH & \\ & | & \\ HO- & C & -H \\ & | & \\ HO- & C & -H \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ & CH_2OH & \end{array}$$

β-d-mannoheptite



$$\begin{array}{rcl} & CH_2OH & \\ & | & \\ & CO & \\ & | & \\ HO- & C & -H \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ & CH_2OH & \end{array}$$

d-altrocétoheptose



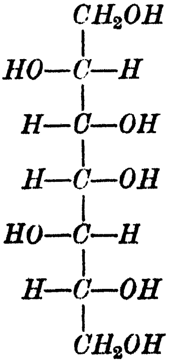
$$\begin{array}{rcl} & CH_2OH & \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ HO- & C & -H \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ & CH_2OH & \end{array}$$

β-l-guloheptite
(*d*-altroheptite)

L'*α*-sédoheptite étant identique à la *β-d*-mannoheptite, la *β*-sédoheptite doit l'être à l'une des *l*-guloheptites, si le sédoheptose possède la configuration d'un *d*-altrocétoheptose.

La Forge[5]) qui avait préparé l'une et l'autre guloheptite, constata que la *α-d*-guloheptite (I) est identique à la *β-d*-galaheptite (I), d'où il résulte pour la *β-d*-guloheptite la configuration II:

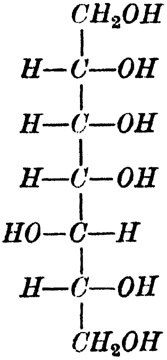
I



$$\begin{array}{rcl} & CH_2OH & \\ & | & \\ HO- & C & -H \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ HO- & C & -H \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ & CH_2OH & \end{array}$$

α-d-guloheptite
β-d-galaheptite

II



$$\begin{array}{rcl} & CH_2OH & \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ HO- & C & -H \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ & CH_2OH & \end{array}$$

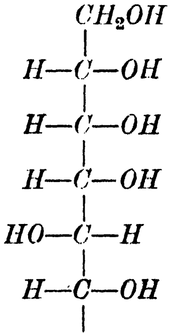
β-d-guloheptite
l-altroheptite

D'après La Forge, la *β-d*-guloheptite fond entre 128 et 129°, et donne un acétal benzoïque fusible à 260°. Malgré sa configuration asymétrique la *β*-guloheptite est optiquement inactive en solution aqueuse, même après addition de borax.

Si l'on compare avec cela les données trouvées pour la β-sédoheptite, on constate un accord presque parfait: La β-sédoheptite fond de 127 à 128° et ne dévie pas, même en présence de borax, le plan de la lumière polarisée, son acétal benzoïque fond entre 272 et 275°. Les propriétés optiques de la β-sédoheptite et de la β-guloheptite, observées par Wherry,[6]) parlent également en faveur de l'identité des deux sucres, on peut donc la considérer comme démontrée avec certitude. Le fait que le point de fusion de l'acétal benzoïque de la β-*d*-guloheptite a été trouvé un peu plus bas, est certainement dû à la purification incomplète de cet acétal.

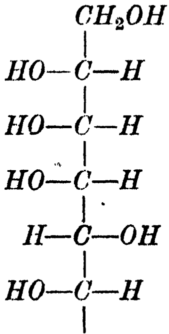
L'identité éventuelle de la β-sédoheptite avec la β-guloheptite a été déjà prise en considération par La Forge, mais cet auteur rejeta cette possibilité, parce qu'elle était en contradiction avec sa supposition principale que l'α-sédoheptite était distincte de toutes les autres heptites et que, par conséquent, il ne pouvait posséder que la seule configuration restant pour une heptite active, celle d'une alloheptite.

Suivant la nomenclature nouvelle, la β-guloheptite préparée par La Forge appartient à la série *d*, tandis que la β-sédoheptite appartient à la série *l*. Il s'agit donc d'antipodes optiques de configuration suivante:



$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

β-*d*-guloheptite

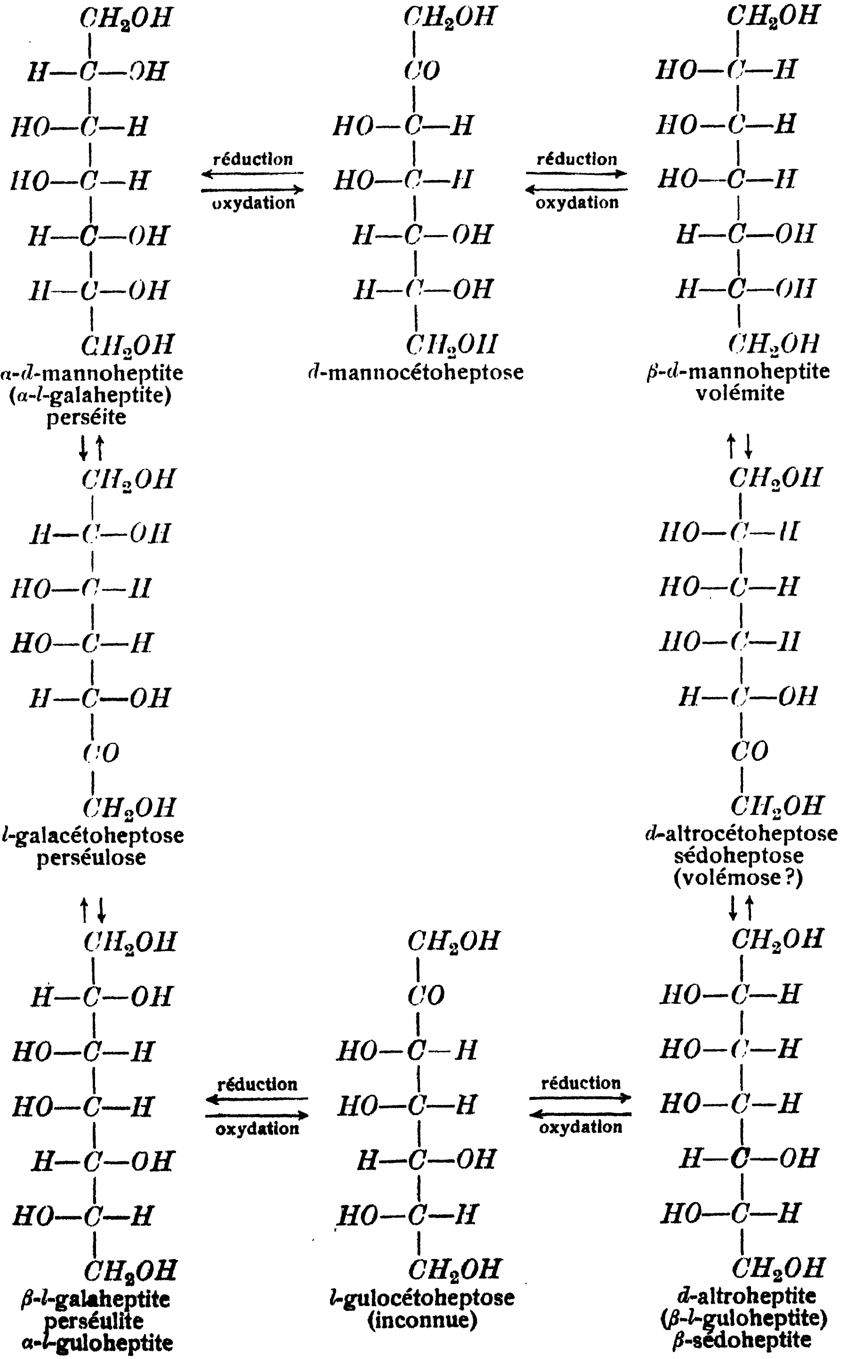


$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

β-*l*-guloheptite
β-sédoheptite

La β-sédoheptite constitue donc la β-*l*-guloheptite (*d*-altroheptite) dont on connaissait déjà l'antipode. Par là se trouve en même temps exclue la configuration IV peu vraisemblable par elle-même et qui exige que la β-sédoheptite soit différente de toutes les autres heptites.

Les rapports du sédoheptose avec les autres cétoheptoses ressortiront le mieux du tableau que voici:



$$\begin{array}{c}\mathrm{CH_2OH}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{CH_2OH}\end{array}$$

α-d-mannoheptite
(*α-l*-galaheptite)
perséite

$$\begin{array}{c}\mathrm{CH_2OH}\\|\\\mathrm{CO}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{CH_2OH}\end{array}$$

d-mannocétoheptose

$$\begin{array}{c}\mathrm{CH_2OH}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{CH_2OH}\end{array}$$

β-d-mannoheptite
volémite

$$\begin{array}{c}\mathrm{CH_2OH}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{CO}\\|\\\mathrm{CH_2OH}\end{array}$$

l-galacétoheptose
perséulose

$$\begin{array}{c}\mathrm{CH_2OH}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{CO}\\|\\\mathrm{CH_2OH}\end{array}$$

d-altrocétoheptose
sédoheptose
(volémose ?)

$$\begin{array}{c}\mathrm{CH_2OH}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{CH_2OH}\end{array}$$

β-*l*-galaheptite
perséulite
α-*l*-guloheptite

$$\begin{array}{c}\mathrm{CH_2OH}\\|\\\mathrm{CO}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{CH_2OH}\end{array}$$

***l*-gulocétoheptose**
(inconnue)

$$\begin{array}{c}\mathrm{CH_2OH}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{H-C-OH}\\|\\\mathrm{HO-C-H}\\|\\\mathrm{CH_2OH}\end{array}$$

***d*-altroheptite**
(β-*l*-guloheptite)
β-sédoheptite

Résumé:

La configuration du sédoheptose et des heptites qui s'y rattachent est la suivante: Le sédoheptose est un *d*-altrocétoheptose, l'α-sédoheptite est identique à la *d*-mannoheptite, la β-sédoheptite à la β-guloheptite.

Bibliographie:

¹) V. Ettel: *Collection 4* (1932), 504.

²) F. B. La Forge et C. S. Hudson: *Journ. Biol. Chem. 30* (1917), 61; *79* (1928), 1.

³) F. B. La Forge: *J. Biol. Chem. 42* (1920), 367.

⁴) F. B. La Forge: *J. Biol. Chem. 28* (1916—17), 511.

⁵) F. B. La Forge: *J. Biol. Chem. 41* (1920), 251.

⁶) E. T. Wherry: *J. Biol. Chem. 42* (1920), 377.

Vychází měsíčně. — Odpovědní redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský.
Tiskne »Politika« v Praze. — Novinová sazba povolena ředitelstvím pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929.

COLLECTION

DES TRAVAUX CHIMIQUES DE TCHÉCOSLOVAQUIE

OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL COMMUNICATIONS

RÉDIGÉE ET PUBLIÉE PAR
EDITED AND PUBLISHED BY

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ

SOUS LE PATRONAGE DE LA
UNDER THE PATRONAGE OF THE

REGIA
SOCIETAS SCIENTIARUM BOHEMICA

1932

ANNÉE IV YEAR

No. 12

DÉCEMBRE
DECEMBER

PRAGUE

Tiskárna »Politika«

PUBLICATION MENSUELLE
SUBVENTIONNÉE PAR LE MINISTÈRE
DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE DE LA
RÉPUBLIQUE TCHÉCOSLOVAQUE.

PUBLISHED MONTHLY
WITH THE AID OF THE
BOARD OF EDUCATION OF THE
CZECHOSLOVAK REPUBLIC.

TABLE DES MATIÈRES: - CONTENTS:

J. HEYROVSKÝ and I. SMOLEŘ: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXX. — The electroreduction and estimation of fructose and sorbose . *p. 521*

FERDINAND SCHULZ et JEAN PRUNET: Sur les phénols cristallisables des goudrons de lignite . . . . *p. 531*

S. LANDA et V. SLÍVA: Préparation du 3-éthyloctadécane *p. 538*

ERRATA . . . . *p. 543*

NEW BOOKS: J. KŘEPELKA: Anorganická chemie. (Inorganic Chemistry). *p. 544*

TABLE DES AUTEURS. — INDEX OF AUTHORS.
SUBJECT INDEX. — TABLE DES MATIÈRES.

LE JOURNAL	THE JOURNAL
COLLECTION des travaux chimiques de Tchécoslovaquie	**COLLECTION** of Czechoslovak chemical communications
paraît une fois par mois. Le montant de l'abonnement annuel est fixé à l'équivalent de 26 francs suisses et peut être adressé à l'une des adresses suivantes:	appears monthly; the annual subscription equivalent to 26 Swiss Francs may be sent to one of the following addresses:

DEUTSCHLAND, DANMARK, NORGE, SVERIGE: 21 RM. Otto Harrassowitz, Leipzig C. 1., Querstrasse 14.

FRANCE: 120 Frs, Les Presses Universitaires de France, 49, Boulevard St. Michel, Paris (V.).

GREAT BRITAIN: £1, Mr. W. Muller, 26, Hart Street, London W. C. 1.

JAPAN: 20 Yen, Marusen Company, Ltd. 6, Nihonbashi, Tori-Nichome, Tokyo.

UNITED STATES OF AMERICA: $ 5, International Art & Science Book Co., 192 Broadway, New York, N. Y.

Č. S. R.: 170 Kč, Dr. J. Heyrovský, Prague II, Albertov 2030.
Postal Check No 89.262.

Rédacteurs et éditeurs: Editors and Publishers:

E. VOTOČEK &	J. HEYROVSKÝ,
professeur de Chimie organique à l'École Polytechnique tchèque	Professor of Physical Chemistry, Charles' University
Prague II, Trojanova 13.	Prague II, Albertov 2030.
Tchécoslovaquie.	Czechoslovakia.

POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXX. — THE ELECTRO-REDUCTION AND ESTIMATION OF FRUCTOSE AND SORBOSE

by J. HEYROVSKÝ and I. SMOLER.*)

The successful polarographic investigations of M. Shikata¹) and I. Smoleř²) on the electro-reduction of aldehydes at the dropping mercury kathode have induced the present authors to try at the dropping mercury kathode the electro-reduction of aldoses, especially of glucose. Although some solutions gave polarographic curves showing distinct "waves" due to a reducible substance, the dimensions of the "waves" indicated that only a small portion of the sugar dissolved was electro-reducible.

It was first thought that in order to make the glucose electro-reducible it should be present in a very active condition, which has not yet undergone time effects such as "ageing" in solution, shown by mutarotation, and thus glucose was investigated in its "nascent state" as obtained directly by inversion of saccharose in an acidic solution.

After a short time of action of the acid upon the solution of saccharose, the polarographic curve of a portion of the solution neutralized by lithium hydroxide showed a distinct "wave" at — 1·8 v. (see Fig. 1) which was entirely absent in the original solution of saccharose. The increase of current at — 1·8 v. was evidently due either to the freshly formed glucose or fructose. To decide this a sample of very pure fructose has been provided, originating from the laboratory of Professor E. Votoček; a small portion of this, dissolved in a dilute solution of lithium chloride, showed a prominent "wave" at — 1·80 v. on the polarographic curve, whilst a very pure sample of glucose, originating from the same laboratory, gave no effect at all (see Fig. 2). Moreover, the height of the "waves" on curves due

---

*) Published in Czech in No. 20 of the "*Chemické Listy*" p. 479, 1932, celebrating Prof. E. Votoček's sixtieth birthday.

to the inverted saccharose and to fructose were equal, if the respective solutions had equal molarity. This proves that the increase of current at — 1·80 v. is due to the electro-reduction of fructose and that glucose is not reducible even if prepared in "nascent state". This fact

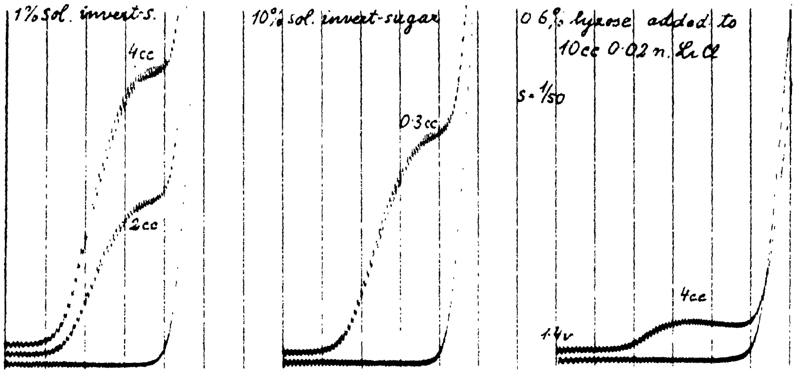


Fig. 1.

Left: lowest curve due to pure 0·02 n. *LiCl*, middle curve after addition of 2 *ccs*, upper curve after addition of 4 *ccs* 1% solution of invert sugar to 10 *ccs* 0·02 n. *LiCl*.

Middle: lower curve due to pure 0·02 n. *LiCl*, upper curve after addition of 0·3 *cc* 10% solution of invert sugar to 10 *ccs* 0·02 n. *LiCl*.

Right: lower curve due to pure 0·02 n. *LiCl*, upper curve after addition of 4 *cc* 0·6% lyxose solution to 10 *ccs* 0·02 n. *LiCl*.

Curves started at 1·60 v., 1·60 v., 1·40 v.; sensitivity = $^1/_{50}$.

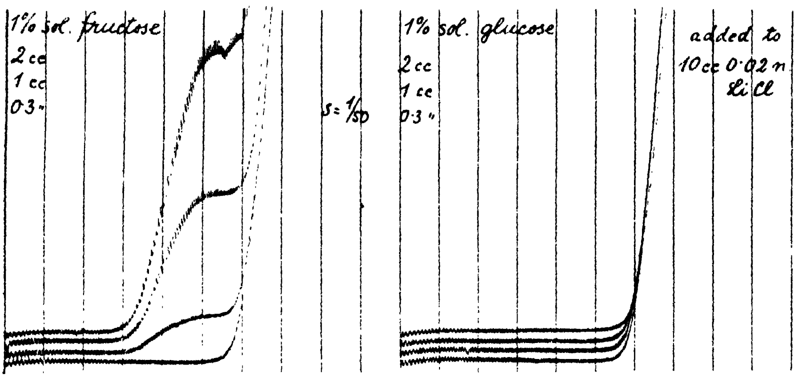


Fig. 2.

Left: to 10 *ccs* 0·02 n. *LiCl* added 0·3, 1·0, 2·0 *ccs* 1% fructose solution.
Right: to 10 *ccs* 0·02 n. *LiCl* added 0·3, 1·0, 2·0 *ccs* 1% glucose solution.

is confirmed by the failure to obtain an electro-reduction from the products of inversion of maltose, which decomposes giving two molecules of glucose; moreover, pathological urine containing glucose gave no current of electro-reduction on the polarographic curve.

Henceforth the attention of the authors was directed to ketoses. Many pure specimens of various sorts of sugars kindly presented by Professor Votoček, were investigated polarographically in order to find out if the general rule holds that only a ketose is electro-reducible at the dropping mercury kathode. The result was that indeed the only other ketose obtainable, i. e. sorbose, has been found to be electro-reducible — again at — 1·80 v. — and that none of the following aldoses showed any reduction in the polarographic manner: glucose, galactose (see Fig. 3), mannose (see Fig. 4), rhamnose, *l*-arabinose, lyxose; moreover, none of the disaccharides — saccharose, maltose, lactose — have been found reducible. The third ketose, "tagatose", could not be procured owing to its scarcity.

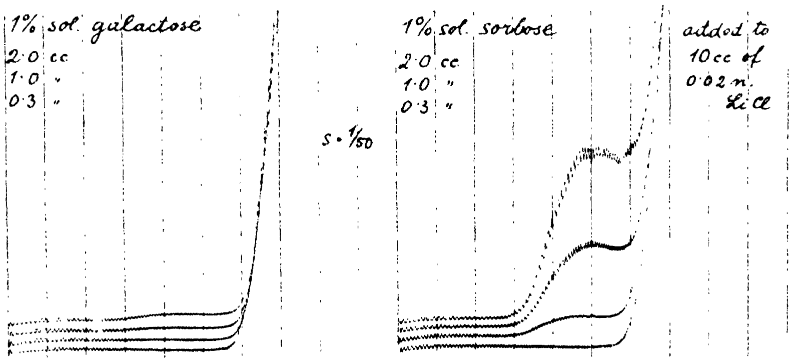


Fig. 3.

To 10 *ccs* 0·02 n. *LiCl* added: left, 1% galactose, right 1% sorbose solution.

From the polarograms given in Fig. 1—4, obtained from solutions of the same strengths and with the same amounts of various sugars added, we are able to observe the purity of aldoses, since small traces of ketoses, present as impurities, produce polarographic "waves" at — 1·80 v. In this respect most impure was lyxose, less arabinose and mannose, still less galactose and Merk's glucose; the rhamnose and glucose, which were prepared in the laboratory of Professor Votoček, were found entirely free from any ketose.

The authors have tried to find the conditions under which the saturation current or "wave", due to the reduction of ketose, could be best developed to allow a precise quantitative measure. An acidic solution is unsuitable, since — similarly to the reduction of aldehydes

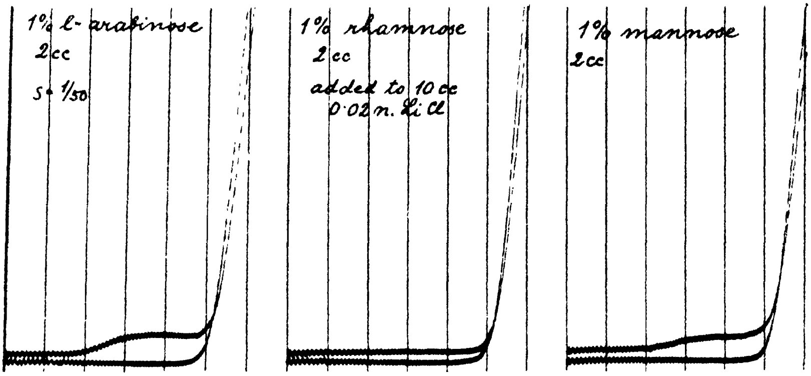


Fig. 4.

To 10 ccs 0·02 n. $LiCl$ added: 1% solution of l-arabinose, rhamnose and mannose.

— acidity removes the "wave" due to the reduction of ketoses (see Fig. 5); the curve then shows merely the "wave" due to the evolution of hydrogen.

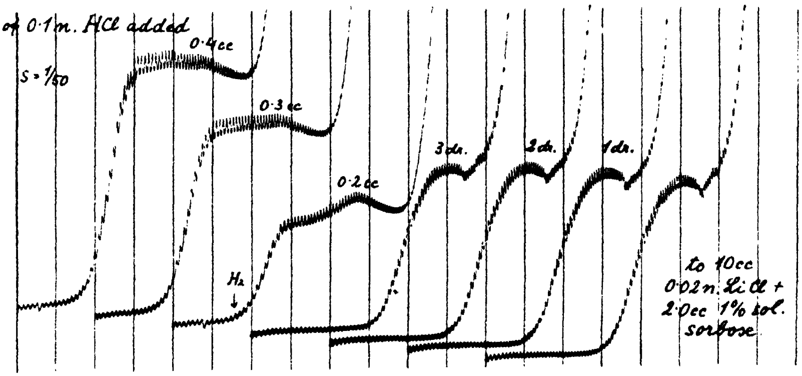


Fig. 5.

To 1% solution of sorbose added 1, 2, 3 drops and 0·2, 0·3, 0·4 cc of 0·1 n. HCl.

In neutral or weakly alkaline solutions containing sodium, potassium or barium the "wave" of ketoses is indistinct owing to the proximity of the deposition potential of these metals to the reduction potential of ketoses (at — 1·80 v.). However, in neutral or alkaline solutions of lithium, calcium or strontium the reduction of ketoses is distinctly observable by the well developed diffusion current, whose heights are exactly measurable. It is noteworthy that an addition of salts of the divalent ions of calcium and strontium greatly helps the formation of a distinct diffusion current, thus resembling the reduction of nitrates and nitrites at the dropping mercury kathode, which is effected only in the presence of higher valent kations.[8])

The shift of the reduction potential of fructose with the dilution is abnormally large; thus a 0·01 mol. solution shows the reduction potential at — 1·57 v., whereas a 0·001 mol. solutions at — 1·66 v. It happens to coincide with the electro-reduction of acetaldehyde. In sugar analysis this coincidence does not interfere, as the preparation of sugars excludes the presence of volatile aldehydes.

Quantitative determination of fructose and of invert sugar.

Having ascertained that the ketose "wave" increases strictly proportionally to the concentration of added ketose, the quantitative estimation of these sugars has been investigated in various ways. First the well-known reaction velocity of "inversion of saccharose" in acidic medium has been followed. Fig. 6 shows one of the results thus obtained. Here a solution of saccharose has been mixed with hydrochloric acid in a thermostat at 25·0°C so that the resulting mixture contained 6% saccharose in 0·1 n. HCl. First instantly after mixing and later on at fixed time intervals, always 10 *ccs* were taken out and at once neutralized by 10 *ccs* of 0·12 n. $LiOH$ to a slightly alkaline reaction; this solution was ten-times diluted and investigated polarographically exposed open to the air.

The first solution thus examined did not cause any "wave" on the current-voltage curve; the second, taken after three hours action, showed a distinct "wave", which after longer time intervals grew greater and finally reached a limiting value. With greater concentrations of the acid the rate of inversion was naturally increased, so that samples could have been taken after a few minutes, showing increasing amounts of the fructose formed.

The limiting height of the diffusion current denotes the complete decomposition of saccharose, and hence also the original amount a, of saccharose present; the height x, after a time t, represents then the amount of fructose formed or that of the saccharose decomposed. We thus may use the ordinary formula

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

to denote the velocity constant of the inversion. K comes out indeed constant, e. g. from the values given in Fig. 6 it was 0·03, the time being expressed in hours.

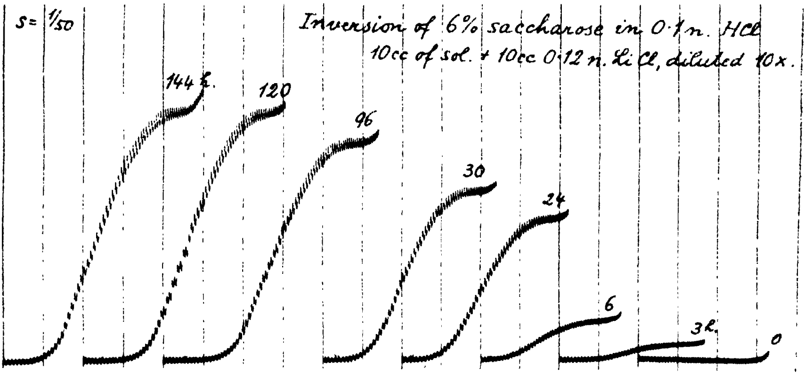


Fig. 6.

The rate of inversion of a 6% solution of saccharose followed polarographically after 0, 3, 6, 24. 30, 96, 120 and 144 hours in 0·1 n. HCl at 25·0° C.

The dependence of the velocity constant K, on the concentration of hydrions is, however, not the strictly linear proportionality, which is known to hold for inversion; the constant has been found to increase more than expected from the increase of acidity. This seems to be of importance, as the present method of the estimation of glucose is a direct one, whereas the polarimetric determination is based on the combined effect of optical rotations of three substances, two of which undergo mutarotation variable with P_H. The polarographic determination of ketoses is, however, quite uninfluenced by mutarotation, as the height of their "waves" remains constant whether due to a fresh solution or after standing for several hours or days. The exact determination of the dependence of the velocity constant of inversion on the concentration of hydrions will be investigated in a special research.

Unusual is the great temperature coefficient of the diffusion current, i. e. height of the "wave" in the particular case of the electro-reduction of fructose; thus if the temperature rises from 4° to 22° C the height of the "wave" increases about three times; from 20° to 40° C it increases about twice. Also this anomalous behaviour requires closer attention, since the increase of saturation currents in most reductions is considerably smaller.

The limit of polarographic determination of ketoses is shown in Fig. 7 on the practical example of the estimation of invert sugar in saccharose. Here to a 10% saccharose solution a 0·2% solution of invert sugar was added; the first distinct and measurable "wave" appeared when two drops (i. e. 0·1 *cc*) were added to 10 *ccs*, the height of the "wave" being 2 *cms*. This solution thus contains 0·002% of invert sugar, which amounts to 0·02% of the saccharose present. The same precision of measurements could be attained on using 0·1 *cc* of the saccharose solution. The absolute quantity of invert sugar easily determinable polarographically is thus 0·000002 *g* or 2 *μg*. The same sensitivity is reached if fructose alone is added to a solution of electrolyte whether containing saccharose or not. The precision of this determination is ± 10% in most dilute solutions and ± 2% in dilutions above 10^{-4} molar. This estimation thus exceeds the usual method of reduction of the **Fehling** solution both in sensitivity and precision.

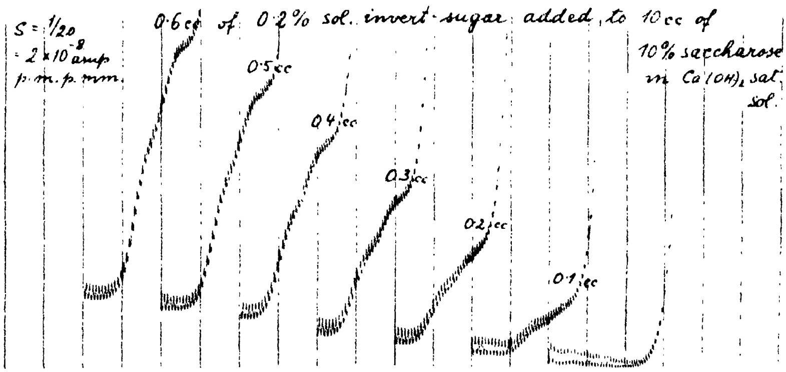


Fig. 7.

A 0·2% solution of invert sugar added to 10 *ccs* of a 10% solution of saccharose in a saturated solution of calcium hydroxide.
Electrolyzed open to the air.

To test the practical applicability of the polarimetric estimation of ketoses a solution of honey has been investigated. Fig. 8 shows the polarogram thus obtained. Here a 1% solution of honey in water has been added to 0·01 n. *LiCl* in a beaker open to the air. The curve obtained with the pure solution of lithium chloride shows the maximum due to atmospheric oxygen, which is suppressed by additions of the solution of honey in a similar manner in a solution of fermented vinegar.4) Simultaneously the curve exhibits the fructose "wave", the height of which grows proportionally to the amount of honey added and corresponds to a content of $40^0/_0$ fructose in honey,

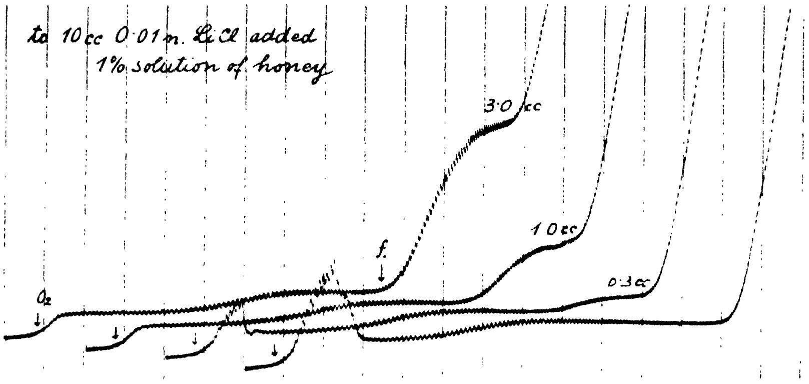


Fig. 8.
A $1^0/_0$ solution of honey added to 10 ccs 0·01 n. *LiCl* (open to the air).

which agrees with the percentage usually found by other analytical methods. Also this polarographic estimation has the advantage that it permits the direct determination of fructose, whereas hitherto employed methods are indirect, based on the gravimetric determination of glucose and polarimetric determination of all the optically active substances in honey.

Theoretical discussion.

As mentioned above, the present authors expected the possibility of electro-reduction of aldoses rather than of ketoses, as simple aldehydes all are very readily electro-reduced, whereas simple ketones are not.

The cause of the changed reducibility in aldoses and ketoses is to be sought in the influence of the proximity of the hydroxylic groups and the tendency to ring-formed linkage of the aldo- or ketonic oxygen atom. Now the interesting question arises to find in which member of the simplest carbohydrates will ketoses appear better reducible than aldoses. The compounds to be examined are thus: the aldo-biose (glycol-aldehyde), aldo-triose (glycerin-aldehyde), keto-triose (di-hydroxy-acetone), aldo-tetrose (erythrose) and keto-tetrose (erythrulose). A preliminary examination has shown that ketonic derivatives, viz. the lactone of 5-keto-rhamnonic acid and the 6-keto-rhamno-hexonic acid are also easily reducible at the dropping mercury kathode, around — 1·80 v.

The nature of the reduction product of ketoses is of no less interest. In the polarographic reduction we are usually able to deduce how many faradays of electricity per mole of the reducible substance is consumed, this judging from the height of the diffusion current. Yet in the present case the great variation of this height with temperature does not allow an exact determination of the number of electrons required per molecule of the ketose. Measurements at various temperatures have shown that the saturation current due to a solution of fructose of equal molarity to a solution of barium chloride is at 4° C equal to about one quarter of that due to the deposition of barium, at 20° C to about one half of it and at 40° C almost equal to it.

Thus the ketonic group appears to take up 2 electrons at high temperature, the reduction at ordinary room temperature being incomplete. The view suggests itself — in accordance with the modern aspect on the configuration of hexoses[5]) — that the ketose is present in the solution in two tautomeric forms, one of which is easily electro-reducible, whilst the other is not. Elevation of temperature seems to favour the formation of the reducible tautomer in the way that either its concentration prevails or that the equilibrium is more quickly restored, if some portion of the reducible tautomer is removed by the kathodic reduction process. If two electrons are consumed per molecule of ketose, the respective alcohol must ensue.

The present authors hope to be able to investigate the above mentioned problems more fully in a not distant future.

Best thanks of the authors are due to Professor E. Votoček and Dr. R. Lukeš for their very kind presentation of several rare specimens of sugar.

Received Aug. 28th, 1932.

The Physico-chemical Institute,
Charles University, Prague.

Summary.

It has been found that ketoses, fructose and sorbose, are reduced from neutral or weakly alkaline solutions at the dropping mercury kathode at the potential — 1·80 v. (from the n.-calomel zero).

The saturation current due to this electro-reduction is strictly proportional to the concentration of ketose. The aldoses: glucose, mannose, rhamnose, *l*-arabinose, lyxose, and disaccharides: saccharose, maltose and lactose are not reducible and their presence has no influence on the reduction of ketoses.

Thus fructose, invert sugar and sorbose are polarographically determinable, the limit of sensitivity being 0·002% in solution and the precision ± 2% in concentrations above 10^{-4} molar, ± 10% in the greatest dilutions; the volume of the solution sufficient for this estimation is 0·1 *cc.*

The velocity of the inversion of saccharose has thus been followed quantitatively and the amount of fructose in honey is estimated directly.

The large temperature coefficient of the diffusion current due to the reduction of ketoses indicates that they are present in two tautomeric forms, of which one is electro-reducible.

Literature:

1) M. Shikata and K. Shoji: *Memoirs Coll. Agricult. Kyoto Imp. Univ.* No. 4, 111 (1927).

2) I. Smoleř: *Polarographic studies XV. Collection 2*, 699 (1930).

3) M. Tokuoka: *ibid. 4*, 444 (1932).

4) J. Heyrovský, I. Smoleř, J. Šťastný: *Věstník Čsl. Akad. zeměděl. 6*, 490 (1930).

5) W. N. Haworth and collaborators: *J. Chem. Soc.* (1927).

SUR LES PHÉNOLS CRISTALLISABLES DES GOUDRONS DE LIGNITE

par FERDINAND SCHULZ et JEAN PRUNET.

Comme oxyphénols cristallisables existant dans les goudrons de lignite, on n'avait jusqu'ici constaté la présence que de la pyrocatéchine, obtenue par Rosenthal[1]) des eaux de distillation de la houille à cire de Saxe en proportions notables.

E. Börnstein[2]) a trouvé également la pyrocatéchine dans les goudrons provenant de la distillation à basse température des houilles de Silésie et de Rhénanie.

Les observations de Börnstein ont été confirmés par W. Gluud et P. Brenner[3]) qui ont trouvé ce phénol dans les goudrons de diverses variétés de charbons.

E. Graefe[1]) remarque que la pyrocatéchine obtenue des eaux de distillation des lignites n'est pas pure et qu'elle contient vraisemblablement d'autres oxyphénols provenant des homologues du benzène. Il n'apporte toutefois aucun fait expérimental à l'appui de son assertion.

I. Morgan et M. Meighan[4]) se basant sur les réactions colorées obtenues avec le sodium métallique se rangent à cette manière de voir et émettent même l'opinion que les fractions les plus élevées des goudrons de basse température contiennent les deux naphtols.

En 1923 Fischer, Schrader et Jaeger[5]) ayant remarqué que les eaux de lavage des goudrons avaient un pouvoir réducteur supérieur à celui que devrait leur conférer la présence de la pyrocatéchine seule, cherchèrent à isoler d'autres composés phénoliques dont ils soupçonnaient la présence.

Comme Börnstein, Fischer réussit à isoler et identifier par précipitation à l'acétate de plomb la pyrocatéchine, mais il ne réussit pas à extraire du magmat huileux demeurant et doué d'un fort pouvoir réducteur d'autres cristaux.

Dans le travail qui suit, on s'est proposé de rechercher si les goudrons de lignite contiennent d'autres phénols cristallisables, en particulier les homologues de la pyrocatéchine.

Extraction des phénols cristallisables des goudrons de lignite.

Au cours d'essais préliminaires on a constaté que les phénols cristallisables bouillant plus haut que la pyrocatéchine ne peuvent être préparés à partir des goudrons de lignite, qu'en observant des conditions bien déterminées. En particulier il semble indispensable d'extraire les phénols de l'huile de goudron avec de l'eau distillée et non avec de la soude; également de séparer les phénols, entraînés par l'eau de lavage, en deux fractions correspondant à divers degrés de solubilité du précipité qu'ils donnent avec l'acétate de plomb. Si l'on n'observe pas ces conditions, on ne peut pas amener à cristalliser les fractions que l'on a recueillies, les autres phénols inconnus empêchant la cristallisation.

Il est donné ci-dessous le détail du procédé à l'aide duquel on est arrivé à un résultat favorable et ceci nullement dans tous les cas, car au cours de nombreux essais on a obtenu uniquement des cristaux de pyrocatéchine, les eaux-mère d'où ceux-ci étaient issus refusant d'abandonner de nouvelles fractions cristallisées.

Cette observation pourrait expliquer pourquoi les phénols que nous avons extrait des goudrons en quantités notables n'avaient pas été trouvés précédemment par d'autres auteurs.

Au cours de ces essais il a été fait usage d'huiles de goudrons de lignite provenant de la distillerie de goudrons à Teplice et provenant de la distillation en gazogènes du lignite extrait de la mine Charles à Cukmantel.

Cette huile a été redistillée au laboratoire et on a recueilli seulement les fractions passant entre 200° et 300° C. 900 *cc* de cette huile ont été brassés quatre fois, chaque fois avec 900 *cc* d'eau distillée acidulée d'acide acétique. L'extrait aqueux a été filtré, on a obtenu ainsi 3600 *cc* d'eaux de lavage, claire et de couleur rougeâtre.

Les eaux de lavage ainsi obtenues ont été additionnées d'une solution concentrée d'acétate de plomb aussi longtemps qu'un précipité s'est produit. Le précipité lourd, granulé, a été essoré avec un entonnoir de Buchner, lavé à l'eau, décomposé par l'acide chlorhydrique, débarrassé par filtration du chlorure de plomb. On a obtenu 900 *cc* d'une eau rougeâtre, qui a été saturée avec du sel gemme et épuisée de manière répétée à l'éther.

Après avoir chassé l'éther par distillation on a obtenu 30 *gr* d'un liquide épais, rouge, qui a été distillé.

Il est passé à la distillation jusqu'à 60° C : 2 *gr* d'eau et d'éther, le thermomètre s'élève ensuite rapidement à 249° C et jusqu'à 260° C il passe 23 *gr*. Le réfrigérant a été alors purgé des premières fractions résiduelles avant de poursuivre la distillation. On a reçu de 256—260° C: 2 *gr*, après quoi le résidu s'est décomposé. Il est resté 1 *gr* de brai.

La fraction distillant entre 249° et 260° C, désignée ci-dessous sous le nom de fraction I s'est prise en une masse de cristaux. La fraction de 255—260° C n'a abandonné, qu'après un temps assez long, seulement une petite fraction des cristaux.

Le filtrat issu du traitement à l'acétate de plomb des eaux de lavage de l'huile (3600 *cc*), d'un jaune pâle, s'est coloré rapidement à l'air. Il a été distillé dans un grand ballon au bain de graphite. Il est d'abord passé une émulsion laiteuse, puis de l'eau pure. On a distillé jusqu'à obtention d'un résidu de 100 *cc*. Le distillat (3300 *cc*) clair, jaune pâle a été saturé de sel gemme et extrait quatre fois à l'éther. L'extrait à l'éther (3 litres) a été distillé. Il est demeuré 28 *gr* d'une huile noire qui a été redistillée dans un petit ballon. On a obtenu:

jusqu'à 190° C	10·0 *gr*	d'eau et d'éther
190°—250° C	15·5 *gr*	
résidu	1·0 *gr*	d'huile épaisse
pertes	1·5 *gr*	
	28·0 *gr*	

La fraction passant entre 190° et 250° C a été redistillée dans 5 fractions, qui étaient constituées par une huile jaunâtre qui ne cristallisait pas au froid même après un temps très long (fraction II).

Il était resté après distillation du filtrat des eaux de lavage ayant été traitées à l'acétate de plomb, un résidu de 100 *cc* liquide noir mélangé à un précipité. Ce résidu a été décomposé par l'acide chlorhydrique et débarrassé du chlorure de plomb formé, saturé de sel gemme et extrait à l'éther.

L'extrait à l'éther a été distillé au bain-marie et le résidu distillé dans un petit ballon jusqu'à 150°.

Il est passé 11 *gr* d'eau et d'acide acétique et l'huile noire résiduaire, (46 *gr*) s'est solidifiée dans le dessiccateur en une masse de cristaux (fraction III).

La cristallisation des phénols.

Fraction I. La fraction I comprenait les phénols précipités directement des eaux de lavage de l'huile de goudron par l'acétate de plomb, notamment la partie distillant de 249—260° et qui pesait 23 *gr*. Pendant la nuit l'huile s'était solidifiée à 8° C en une masse blanche cristalline qui a été énergiquement pressée dans du papier buvard. Il est demeuré 20·5 *gr* d'une masse légèrement rouge d'un point de fusion de 42°, qui a été distillée dans un petit ballon. Cette distillation a donné:

à 253°	quelques gouttes
253—256°	4 *gr*
256—257°	5 *gr*
257—259°	4 *gr*
259—263°	5 *gr*
résidu	2 *gr*
	20 *gr*

Les trois premières fractions se sont solidifiées entièrement pendant la nuit, la quatrième fraction après 48 heures. Le résidu donnait après quelques jours un magmat de cristaux qui, essoré sur une assiette poreuse, livrait 1·0 *gr* d'une poudre grise.

Toutes ces fractions ont donné une coloration bleu vif très nette avec l'oxalate ferrique; avec l'ammoniaque une coloration jaune, puis rouge; toutes ces fractions étaient nettement cristallisées, mais offraient une consistance cireuse analogue à celle de la paraffine ou de la stéarine. Leur fusion a lieu lentement, en deux stades, une partie fondant d'abord et laissant une ossature qui fond à une température beaucoup plus élevée. Les points de fusion extrêmes sont:

fraction 253—256°	59° C
256—257°	46° C
257—259°	46° C
259—263°	40° C
résidu	45° C

Fraction III. Cette fraction, abandonnée dans un dessiccateur pendant trois jours, formait un brai noir épais qui a été essoré au filtre presse et lavé au benzol; les cristaux résiduaires ont été étendus sur une plaque poreuse. Il est resté une masse brune friable (10 *gr*), qui comprimée dans du papier buvard a livré 3 *gr*.

Le filtrat des cristaux a été transvasé à l'aide de benzine dans un petit ballon et distillé. Il est passé jusqu'à 260° C 14 *gr*, 260—283° 11 *gr*. La fraction passée avant 260° a cristallisé immédiatement, la fraction 260—283° était constituée par une huile jaune épaisse qui ne cristallisait pas même après plusieurs mois.

Les cristaux ont été recristallisés dans 50 *cc* d'éther avec une petite quantité de carboraffine. On a reçu 7·08 *gr* de cristaux blancs d'un point de fusion 104°. Ceux-ci reconnus ultérieurement pour de la pyrocatéchine pure ont été obtenus avec un rendement de 0·9% calculé sur l'huile traitée.

Recristallisation des phénols inconnus.

Les phénols inconnus recristallisés, désignés ci-dessus comme fraction I, donnaient les réactions colorées de la pyrocatéchine et de ses homologues. Avec le chlorure de fer la solution aqueuse de ces phénols donnait une coloration vert émeraude, bleue avec l'oxalate ferrique, rouge avec le molybdate d'ammonium. Avec l'acétate de plomb on obtenait un précipité volumineux, de même avec le chlorure de calcium ammoniacal.

On a tâché d'isoler par cristallisation fractionnée l'un des homologues de la pyrocatéchine. On a cherché à cet effet un solvant approprié. Les essais ont été effectués dans ce but avec cristallisation dans l'eau, dans le benzène, dans la benzine, dans un mélange de benzène et de benzine, dans l'éther, dans un mélange d'éther et de méthylcyclohexane, dans l'acétate d'éthyle.

Au cours de ces essais de cristallisation on n'a pas trouvé de solvant approprié. Dans l'eau, le méthylalcool, l'éther, le benzène, l'acétate d'éthyle, la substance est très soluble. Après concentration des solutions, celles-ci se sont solidifiées entièrement, ou ont abandonné des dépôts blancs de forme arborescente constituant des réseaux dans le liquide. Dans la benzine et le méthylcyclohexane la substance est très peu soluble même à la chaleur, après le refroidissement il se produit des gouttes qui ne se solidifient pas. Dans un mélange de benzène et de cyclohexane on a, après refroidissement, séparation de petites gouttelettes de sirop épais qui se solidifient en forme de globules.

Dans cette façon de se comporter la substance se différencie beaucoup de la pyrocatéchine qui cristallise aisément, non seulement dans les solvants signalés ci-dessus, mais même des diverses fractions phénoliques brutes, très nettement en cristaux individuels.

Au cours de la recristallisation totale on a employé les divers solvants indiqués ci-dessous:

Poids de la fraction	Fraction	Point de fusion	Solvant employé	Cristaux obtenus	Point de fusion	Produit
5 *gr*	259—263°	40°	eau	1·6 *gr*	52°	(*a*)
3·6 *gr*	257—259°	46°	acétate d'éthyle	1·4 *gr*	52°	(*b*)
4·7 *gr*	256—257°	46°	éther	0·6 *gr*	62°	(*c*)
			éther	0·9 *gr*	58°	(*d*)
			éther	0·2 *gr*	54°	(*e*)
			éther	0·4 *gr*	54°	(*f*)
4 *gr*	253—256°	59°	pressés dans papier	2·9 *gr*		(*g*)

Les fractions (*a*) (*b*) (*f*) rassemblées (4 *gr*) ont été mises à cristalliser dans le benzène; les cristaux qui se sont séparés ont été remis à cristalliser dans le benzène. La solution finale incolore a donné:

1·6 *gr* de cristaux d'un pt. de fusion 61—62° (*h*)
1·1 *gr* de cristaux d'un pt. de fusion 58—59° (*i*)

Les fractions de cristaux (*g*) (*c*) (*d*) rassemblées (4·4 *gr*) recristallisées dans le benzène donnent 2·9 *gr* de cristaux d'un pt. de fusion 62—64° (*k*) et 0·3 *gr* de cristaux d'un pt. de fus. 60° (*l*).

Les fractions (*h*) (*i*) (*l*) rassemblées (3 *gr*) et recristallisées d'abord dans du méthylalcool, puis dans un mélange de benzène et de méthylcyclohexane donnent: 2·1 *gr* de cristaux d'un pt. de fusion 61° très précis (*m*).

Comme on le voit par les tableaux ci-dessus les cristallisations des diverses fractions dans les divers solvants ont mené toujours à une fraction d'un pt. de fusion 62° C, d'où pouvait naître l'hypothèse qu'on avait à faire peut-être déjà à une substance relativement pure. Pour pouvoir en juger on a effectué avec cette substance une distillation fractionnée.

Distillation fractionnée des fractions finales de cristallisation.

Les deux fractions finales de cristallisation: (*k*) pt. de fus. 62—64° et (*m*) pt. de fus. 61°, prises ensemble (5 *gr*) ont été distillées sous la pression de 740 *mm.* La pyrocatéchine pure distillée avec le même appareillage passait entre 246·5 et 248°.

Cette distillation a donné le résultat suivant:

			pt. de fusion
Commencement de dist.	251·6°		
jusqu'à	252·0°	quelques gouttes	
1. fraction	252—254°	1·9 *gr*	77°
2. »	254—257°	2·0 *gr*	59 —59·5°
3. »	257—259°	0·6 *gr*	54·5—56°

Le produit final de cristallisation d'un point de fusion 62—64° n'était donc pas une substance pure mais un mélange passant entre 252 et 259° C.

Analyses élémentaires.

Fraction III: point de fusion 104° C.

Substance: 0·2008 *gr*, CO_2 0·4810 *gr*, H_2O 0·0998 *gr*.

$C_6H_6O_2$: Calculé C 65·4%, H 5·5%.
Trouvé C 65·3%, H 5·5%.

Fraction 254—257° C: point de fusion 59—59·5° C.

Substance:	0·2076 *gr*,	CO_2 0·5090 *gr*,	H_2O 0·1071 *gr*.
	0·1952 *gr*,	0·4754 *gr*,	0·1050 *gr*.
	0·1937 *gr*,	0·4732 *gr*,	0·1040 *gr*.
$C_6H_6O_2$: Calculé:		C 65·4%,	H 5·5%.
$C_7H_8O_2$:		67·7%,	6·5%.
Trouvé:		C 66·9%,	H 5·7%.
		66·5%,	6·0%.
		66·8%,	6·0%.

L'analyse élémentaire de cette fraction ne correspond donc pas à un dioxybenzène défini, mais à un mélange d'un dioxybenzène et de ses homologues.

Résumé.

Les auteurs ont séparé de l'huile de goudron de lignite en quantité notable (environ 3%) de phénols cristallisables qui, d'après les réactions et l'analyse élémentaire, sont constitués par un mélange d'homologues de la pyrocatéchine.

Institut des combustibles
à l'École Polytechnique tchèque de Prague
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

1) **Rosenthal**; voir à ce sujet **Graefe**: *Die Braunkohlenteer-Industrie* 1906, 33.

2) **Börnstein**: *Ber. d. deutschen chem. Ges.* 1902, 35, 4324.

3) **W. Gluud** et **P. Brenner**: *Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle* 1918, 2, 237; 1919, 3, 70.

4) J. **Morgan** et M. **Meighan**: *Ind. Engin. Chemistry* 1925, 854.

5) **Fischer, Schrader** et **Jaeger**: *Brennstoff-Chemie*, 1923, 4, 242.

PRÉPARATION DU 3-ÉTHYLOCTADÉCANE

par S. LANDA et V. SLÍVA.

Le présent travail est la suite des études sur les paraffines supérieures à chaîne ramifiée abordées il y a quelque temps par l'un de nous.[1])

Le mode de préparation du 3-éthyloctadécane est analogue à celui utilisé pour les hydrocarbures décrits antérieurement. Le diéthylpentadécylcarbinol, fournissant l'oléfine correspondante par départ d'eau, a déjà été obtenu, par Hugh Ryan et Thomas Dillon,[2]) à partir du palmitate d'éthyle et l'iodure d'éthylmagnésium. Nous l'avons préparé par la même réaction avec cette différence que nous nous sommes servis du bromure à la place de l'iodure trop coûteux.

Pour 1 mol. *gr* de palmitate d'éthyle on a opéré avec 68 *gr* de magnésium (au lieu des 48·6 *gr* théoriques) et un excès de 50% de bromure d'éthyle (327 *gr*). Le produit réactionnel a été décomposé par de l'eau, puis acidulé au moyen d'acide sulfurique dilué (1:5). 0·7% seulement d'éther-sel initial ont échappé à la réaction, le rendement atteignait presque 99% du rendement calculé. Débarrassé de l'éther, le produit fondait à 30°, après cristallisation dans l'alcool, à 34°.

Préparation de l'uréthane: Le 3-éthyloctadécanol-3 sec (débarrassé de l'humidité par chauffage modéré dans un courant d'air complètement desséché) a été additionné d'isocyanate de phényle, puis abandonné, à l'abri de l'humidité, pendant deux jours à la température du laboratoire. Les cristaux séparés ont été essorés, lavés au benzène, puis recristallisés dans l'alcool chaud, qui dissout aisément l'uréthane tandis qu'il laisse non dissous le produit secondaire de la réaction, l'urée diphénylée. Quelques recristallisations suffisent pour obtenir l'uréthane pure, au point de fusion constant de 55°. La diphénylurée ne doit pas sa formation à l'humidité, ainsi que nous l'avions supposé d'abord; en effet, elle apparaît même dans le cas où les deux corps réagissant sont tout à fait secs. Il faut donc admettre que l'eau nécessaire à la formation de la dite urée suivant le schéma

$$2\,C_6H_5NCO + H_2O = (C_6H_5NH)_2CO + CO_2$$

provient de l'action déshydratante de l'isocyanure de phényle sur l'alcool tertiaire présent.

En effet, nous avons pu observer un dégagement d'acide carbonique. Nous avons constaté, en outre, que la formation de l'uréthane cède à celle de la diphénylurée à mesure que la chaîne latérale de l'alcool tertiaire se prolonge. Ainsi, avec le 5-butyl-eicosanol-5 le rendement en diphénylurée est si prépondérant qu'il nous a fait croire d'abord à l'absence totale de l'uréthane.

3-Éthyloctadécène-2.

La déshydratation de l'éthyloctadécanol en éthyloctadécène ne s'accomplit pas si facilement que celle du 2-méthylheptadécanol-2 par exemple. Le départ d'eau a lieu il est vrai déjà lors de la distillation dans le vide, mais il reste incomplet même après des distillations répétées.

Sous une pression de 210 *mm* de mercure, la distillation accompagnée du départ d'eau, a lieu vers 275°. Une déshydratation complète ne s'obtient pas même en distillant à la pression atmosphérique.

Le degré de déshydratation a été poursuivi par des dosages de OH d'après le procédé Cerevitinov. Voici l'allure observée:

Au bout de	2 h. $^1/_2$,	à 240°,	21$^0/_0$	d'alcool ont été déshydratés
» » »	5 h. $^1/_2$,	à 260/270°,	23$^0/_0$	» » » »
» » »	8 h. $^1/_2$,	à 280°,	30$^0/_0$	» » » »
» » »	13 h. $^1/_2$,	à 280°,	33$^0/_0$	» » »

Lorsque des parties égales d'éthyloctadécanol et de chlorure de zinc anhydre sont maintenues entre 115 et 125°, la déshydratation de l'alcool atteint plus de 97$^0/_0$. L'alcool résiduel a été écarté par une distillation avec du sodium (1 *gr* de sodium pour 40 *gr* de produit brut).

Ces opérations ont donné l'oléfine à l'état d'un liquide tout à fait incolore, distillant entre 199 et 202° sous une pression de 10 *mm* de mercure.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1758 *gr*, CO_2 0·5520 *gr*, H_2O 0·2231 *gr*.
$C_{20}H_{40}$: Calculé C 85·62$^0/_0$, H 14·38$^0/_0$.
Trouvé C 85·63$^0/_0$, H 14·10$^0/_0$.

Indice d'iode d'après Hanuš:

$C_{20}H_{40}$: Calculé 95·9.
Trouvé 90·56.

Indice de réfraction:

$n_\alpha^{12\cdot4} = 1\cdot45357$, $n_D^{12\cdot4} = 1\cdot45585$, $n_\beta^{12\cdot4} = 1\cdot46234$, $n_\gamma^{12\cdot4} = 1\cdot46748$.

Réfraction moléculaire et dispersion:

	M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$
Trouvé	93·746	94·154	1·560	2·470.
Calculé	93·640	94·089	1·548	2·484.

Poids spécifiques et viscosités absolues:

Température:	Poids spécifique:	Viscosité absolue:	
0°	0·8181	0·10540	gr, cm^{-1}, sec^{-1}
10°	0·8106	0·07308	»
20°	0·8040	0·05324	»
30°	0·7973	0·03992	»
40°	0·7906	0·03105	»
50°	0·7844	0·02535	»
60°	0·7777	0·02035	»
70°	0·7710	0·01730	»
80°	0·7640	0·01475	»
90°	0·7575	0·01263	»
99°	0·7517	0·01095	»

L'éthyloctadécène donne avec l'acétate mercurique un composé d'addition. Voici sa préparation:

L'acétate mercurique est dissous dans l'alcool méthylique et la solution assez diluée est additionnée goutte à goutte d'éthyloctadécène. Dans le cas où l'oléfine n'entre pas en solution, on augmente la dose d'alcool méthylique. Après un repos de deux jours, le composé additionnel se dépose sous forme de fines fibres.

Position de la liaison éthylénique:

Elle a été établie par oxydation au permanganate en milieu alcalin. La déshydratation du 3-éthyl-octadécanol-3 pourrait donner naissance au 3-éthyl-octadécène-3, ou au 3-éthyloctadécène-2, ou encore à un mélange des deux.

Les acides formés ne permettent pas de conclure à la présence de telle ou telle oléfine isomère, car les acides acétique et propionique peuvent se former à partir de l'une et de l'autre. L'acide palmitique ne saurait prendre naissance qu'à partir d'une oléfine présentant la double liaison en 2, mais à côté de cet acide il peut se produire, en même temps, encore de l'acide pentadécylique. Or, leur séparation, lorsqu'on ne dispose que de faibles quantités de substance, est presque impossible, et la preuve ne serait d'ailleurs pas trop convaincante.

Pour toutes ces raisons nous étions réduits à l'étude des cétones formées. L'isomère présentant la liaison éthylénique en 3 laisse prévoir la formation de la diéthylcétone, l'autre isomère prévoit l'obtention de l'éthylpentadécylcétone.

10 *gr* d'oléfine ont été agités avec une solution de permanganate, saturée à froid, aussi longtemps que l'oxydant se décolorait, après quoi le bioxyde de manganèse a été éliminé par filtration. Dans le filtrat, il a été impossible de constater la présence de la diéthylcétone. Par des procédés courants on a pu établir celle des acides acétique et propionique. Les acides supérieurs paraissaient être formés par un mélange d'acides palmitique et pentadécylique.

Le sel d'argent obtenu à partir de ce mélange renfermait 30·50% d'argent:

Un sel $C_{15}H_{29}O_2Ag$ demande théoriquement 30·90% d'argent.
$C_{16}H_{31}O_2Ag$ » 29·71% » .

Le bioxyde de manganèse hydraté a été séché, puis épuisé à l'éther. Le produit extrait (6·8 *gr*) n'était pas de nature acide, fondait d'abord à 40° et, après quatre cristallisations dans l'alcool, constamment à 49°, ce qui est le point de fusion de l'éthylpentadécylcétone.

L'oxime préparée de la manière habituelle (avec du sulfate d'hydroxylamine et de la potasse carbonatée, en milieu alcoolique) avait le point de fusion de 43 à 45°.

3-Éthyloctadécane.

110 *gr* de 3-éthyloctadécane auxquels on avait ajouté du nickel réduit (obtenu à partir de 5 *gr* de carbonate de nickel) ont été traités dans une autoclave rotatoire avec de l'hydrogène, à 145° et sous une pression initiale de 120 atmosphères. La fixation d'hydrogène n'a pas exigé plus de 15 minutes. Après élimination du nickel par filtration, le produit d'hydrogénation a été distillé sous 12 *mm* de mercure.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2076 *gr*, CO_2 0·6483 *gr*, H_2O 0·2794 *gr*.
$C_{20}H_{42}$: Calculé C 85·01%, H 14·99%.
Trouvé C 85·16%, H 14·99%.

Le 3-éthyloctadécane est un liquide incolore, inodore, se solidifiant à — 3°, bouillant à 202° sous 12 *mm* de mercure, à 204° sous 15 *mm* de mercure, à 341° sous la pression atmosphérique.

Indice de réfraction:

$n_{\alpha}^{10·6} = 1·44559$, $n_{D}^{10·6} = 1·4476$, $n_{\beta}^{10·6} = 1·45399$, $n_{\gamma}^{10·6} = 1·45777$.

Réfraction moléculaire:

	M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$
Trouvé	93·87	94·24	95·28	96·09.
Calculé	94·13	94·56	95·59	96·45.

Poids spécifiques et viscosités absolues:

Température:	Poids spécifique:	Viscosité absolue:	
0°	0·8091	0·11548	gr, cm^{-1}, sec^{-1}.
10°	0·8018	0·07884	»
20°	0·7951	0·05607	»
30°	0·7886	0·04165	»
40°	0·7817	0·03200	»
50°	0·7750	0·02541	»
60°	0·7684	0·02085	»
70°	0·7617	0·01748	»
80°	0·7553	0·01477	»
90°	0·7487	0·01256	»
99°	0·7428	0·011013	»

La chaleur de combustion à volume constant est de 11.352 calories, d'où l'on calcule pour la chaleur de combustion moléculaire à volume constant: 3205·1 calories.

Institut des combustibles
à l'École Polytechnique tchèque de Prague
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

(1) *Collection* II. (1930) p. 520; *Collection* III. (1931) p. 367.
(2) *Chemisches Zentralblatt* 1913 II. p. 2049.

ERRATA.

In the communication of

B. **Stehlík**: Volumetric estimation of molybdenum by potentiometric oxidation (p. 418, No. 9—10).

p. 421, 19th line from below instead of sexivalent read tervalent.

NEW BOOKS.

Prof. Dr. J. Křepelka: **Anorganická chemie** (Inorganic chemistry) being a course of lectures given at the Faculty of Science for students of Chemistry and Pharmacy. For the publication arranged by Dr. F. Toul. Edited by the "Spolek Čsl. Farmaceutů" (Society of Czechoslovak Pharmacists). Printed by Melantrich, Praha, 1932, pp. 407, with 6 Figs. Price 98 Kč.

Czech students of chemistry were long in want of a concise textbook of inorganic chemistry of an extent which would allow them to memorize the chief topics without overburdening themselves for their "Intermediate Science Examination". This gap is well filled with the book of Dr. Křepelka who is the renowned "atomic weight man" of the Charles University, Prague. Hitherto the only source of chemical knowledge written in Czech has been Professor Votoček's copious volume, which — excellent as it is — would mean too much stress on a freshman's brain.

Prof. Křepelka's textbook contains all the necessary data carefully selected to enable a student after his preliminary learning of chemistry to systematize his knowledge and step forward to grasp the scientific foundations of his discipline. The author is thus able to discuss the elements in the strict order of their groups in the "Natural" i. e. Mendělěěv's Periodic System. In this rigorously consequent treatment the author appears as a devoted disciple to the ideas of the Slav genius Mendělěěv, propagated most intensely in this University through Mendělěěv's intimate friend and Křepelka's predecessor, Professor B. Brauner. Yet the book bears signs of still another tradition, viz. in the frequent quotations of Abegg's fascinating ideas of "electro-affinity", which are, however, put on modern footing in the General Part given as the introductory to the Systematic Part.

The introduction, which covers one fifth of the book, will be read — no doubt — with the greatest interest for its variability of physical and physico-chemical subjects, amongst which problems of atomic and molecular electronic structures, discussions of the nature of electro-affinity and their bearing to the chemical affinity are the most attractive. Here the remarkable views, but never to be found in textbooks, of N. N. Beketov on the stability of inorganic compounds are justly emphasized.

The writer of this review would, finally, allow himself to suggest, that the monatomicity test C_p/C_v — which is but briefly mentioned in the last pages — be incorporated in the next edition's General Part, to substitute there other topics of less importance for chemists, e. g. Kirchhoff's law of emission and absorption, for which applications are not given. *J. Heyrovský.*

SKODA WORKS LTD.

SECTION FOR THE CHEMICAL INDUSTRY

HEAD OFFICE: PRAGUE

Boilers for the Manufacture of Toilet and Other Soaps.

Installations for the Saponification of Fats.

Installations for the Extraction of Glycerine from the Saponification Products of Fats.

Rectifiers for the Distillation and Purification of Glycerine.

Plant and Installations for the Extraction of Fats and Glues from Bones; for manufacturing Bone-Meal and Artificial Fertilisers.

Modern Installations for the Extraction of Vegetable Oils:

a) with Presses and Filters (in Stages),
b) with Continuous Extractors,
c) with Rotary Extractors of our own Special Design and Construction.

Oil-Refining Machinery.

High Pressure Autoclaves (Kohler's Patent): Small Autoclaves for Laboratories.

Apparatus for the Distillation of Fatty Acids and other Chemicals.

Complete Equipments for the Impregnation (Creosoting, etc.) of Wood.

Installations for the Manufacture of Tanning Products.

Equipments for Tanneries and the Treatment of Hides for Leather.

Fixed and Portable Disinfectors.

Disinfectors for Tramways and Railway Carriages and Rolling Stock.

CZECHOSLOVAK STATE MINING AND SMELTING ESTABLISHMENTS.

Central Czechoslovak State Selling Department for Mining and Metallurgical Products

(Státní prodejna báňských a hutnických výrobků)

PRAGUE II., VÁCLAVSKÉ NÁM. 72.

Telephone: 36751, 36752. Telegrams: Stapro Praha.

is able to deliver

From The **State Mines at Příbram:**

lead products, all types of lead tubing and plates; iron and steel wire ropes, both untreated and zincplated; litharge; lead and silver.

From The **State Management in Jáchymov (St. Joachimsthal):**

radium preparations and uranium colours. Radium sulphate is filled into needles or cellules, which are kept in tubes or other radiophores; Radium chloride is the suitable source for emanation. The state guarantees for the estimation of samples, controlled both in the state factory as well as in the State Radiological Institute, which issues certificates as to the content of radium. Full information to be obtained at the Ministerstvo Veřejných Prací (Ministry of Public Works), Odbor VII. (Central Administration of State Mines & Smelting Works).

From The **State Salines in Prešov:**

finest crystallized common salt (vacuum salt).

From **The State Mines in Slatinské Doly:**

Table salt, common salt and rock salt for cattle.

From The **Iron and Steel Works in Podbrezová,** Slovakia:

oxygen in cylinders of our own make; other cylinders also filled. Tenders invited for any of the above articles.

All information given by the

CZECHOSLOVAK DEPOT for MINING and SMELTING PRODUCTS, Prague II., Václavské nám. 72.

Lignite from the Czechoslovak State collieries in **Most** (Brüx) and black coal from the Wenceslas mine in **Poruba** delivered by the

CENTRAL COAL DEPOT OF THE STATE MINES

(Ústřední prodejna uhlí ze státních dolů), PRAGUE II., Lützowova ul. 8.

Telephone: 35477, 35478, 21425. Telegrams: Státouhlí—Praha.

THE CZECHOSLOVAK MINING AND IRON WORKS COMPANY

HEAD OFFICE: PRAGUE II., LAZARSKÁ 7

IRON WORKS:

TŘINEC: Blast Furnaces, Steel Works, Rolling Mills, Foundries, Engineering Works-shops. – KARLOVA HUŤ: Sheet and Plate Rolling Mill, Bridge Shop. – BOHUMÍN: Wire Drawing and Steel Wire Products Mill. – MALÁ MORÁVKA: Chain Works.

COAL MINES AND COKING PLANTS

in the District of Moravská Ostrava.

POLAROGRAPHS

DR. V. & J. NEJEDLÝ

◆

PRAGUE XIX. VOKOVICE, HUSOVA TŘ. 76.

TELEPHON 73230

☆ APPLY FOR PROSPECTUS ☆

Société de mines

et forges

Direction générale: PRAGUE II., LAZARSKÁ 7

❧

USINES SIDÉRURGIQUES:

TŘINEC: Hauts fourneaux. Aciéries. Laminoirs. Fonderies. — KARLOVA HUŤ: Laminoirs de tôles et plaques, construction de ponts. — BOHUMÍN: Usines à fil de fer. — MALÁ MORÁVKA: Usines à chaînes.

❧

MINES HOUILLIÈRES ET USINES À COKE

dans le bassin de Moravská Ostrava.

Vychází měsíčně. — Odpovědní redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský.
Tiskne »Politika« v Praze. — Novinová sazba povolena ředitelstvím pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929.

COLLECTION

DES TRAVAUX CHIMIQUES DE TCHÉCOSLOVAQUIE

OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL COMMUNICATIONS

RÉDIGÉE ET PUBLIÉE PAR

EDITED AND PUBLISHED BY

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ

SOUS LE PATRONAGE DE LA

UNDER THE PATRONAGE OF THE

REGIA
SOCIETAS SCIENTIARUM BOHEMICA

1932

ANNÉE IV YEAR

PRAGUE
Imprimerie »Politika«

PUBLICATION MENSUELLE
SUBVENTIONNÉE PAR LE MINISTÈRE
DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE DE LA
RÉPUBLIQUE TCHÉCOSLOVAQUE.

PUBLISHED MONTHLY
WITH THE AID OF THE
BOARD OF EDUCATION OF THE
CZECHOSLOVAK REPUBLIC.

TABLE DES AUTEURS — INDEX OF AUTHORS.

Baborovský J. and Viktorin O.: Electrolytic water transport in barium chloride solutions 155
Baborovský J., Viktorin O. and Wagner A.: The hydration of some ions in 0·1-molar solutions 200
Bláha A. and Schacherl F.: A preliminary note on the influence of sulphur dioxide on the glow of phosphorus . . . 69
Brauner B. and Švagr E.: A physico-chemical study of the rare earth sulphates 49
Brauner B. and Švagr E.: A physico-chemical study of the rare-earth-sulphates. Part II. Theoretical conclusions 239

Cichocki M. v. Smoleński K.

Čůta F.: Some double salts of cadmium ferricyanide 400

Daneš Vl. Z. v. Chloupek J. B.
Danešova B. A. v. Chloupek J. B.
Dříza G. J. v. Prelog V.
Dubský J. V. et Langer A.: Composés complexes du cobalt avec la diphényl-éthylènediamine 193
Dubský J. V. et Okáč A.: Influence du voisinage des groupes amino sur la formation des sels d'α-dioximes (oxalène-diamide-dioxime) 388

Ettel V.: Sur l'identité de la volémite (α-sédoheptite) et la β-*d*-mannoheptite 504
Ettel V.: Sur la configuration du sédoheptose 513

Hac R. et Kámen K.: Le carbonate de thallium comme étalon titrimétrique 145
Hanousek V. et Prelog V.: Synthèse de l'acide isonipécotique 259
Heyrovský J. and Smoleř I.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXX. The electroreduction and estimation of fructose and sorbose 521
Hovorka V.: Étude sur le dosage pondéral du sélénium dans les composés sélénieux au moyen de l'hydrazine et de ses sels 300

Chloupek J. B. and **Daneš** Vl. Z.: Solubilities and activity coefficients of silver sulphate in certain salt solutions 8

Chloupek J. B. and **Daneš** Vl. Z.: The activity coefficients of silver ion in aqüeous solutions of some strong electrolytes. Part I 124

Chloupek J. B. and **Daneš** Vl. Z.: The activity coefficients of silver ion in aqueous solutions of some strong electrolytes. Part II 165

Chloupek J. B., **Daneš** Vl. Z. and **Danešova** B. A.: The relation between the higher charge ions and the deviations from the first approximation of the Debye-Hückel theory . . 473

Ilkovič D. and **Semerano** G.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXV. Increased sensitivity of micro-analytical estimations by a compensation of current . . 176

Ilkovič D.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXVIII. The evolution of hydrogen from neutral and alkaline solutions 480

Jílek A. et **Kofa** J.: Dosage du titane à l'état de bioxyde au moyen de carbonate de guanidine en milieu tartrique 72

Jílek A. et **Kofa** J.: Sur le dosage pondéral, au moyen de carbonate de guanidine, du glucinium et sa séparation d'avec $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, WO_4'', MoO_4'', VO_4''', CrO_4'', AsO_3''', SbO_3''', et $Cu^{\cdot\cdot}$. III. 97

Jílek A. et **Kofa** J.: Sur la séparation, au moyen du carbonate de guanidine en milieu tartrique, du titane d'avec l'aluminium et certains éléments de la classe analytique II et III 412

Jílek A. and **Vicovský** V.: The use of hydroxyquinoline, strychnine and brucine for the gravimetric estimation of vanadium, and of quinoline for the separation of vanadium from chromium 1

Kámen K. v. **Hac** R.

Kimura Gen: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXIX. Electro-deposition of calcium and magnesium and the estimation of calcium 492

Kofa J. v. **Jílek** A.

Krejčí J. and **Schacherl** F.: Influence of chlorine and bromine on the glow of phosphorus 107

Kulle C.: Concentration of polonium (RaF) from the active lead nitrate 247

Kunzl V.: A linear dependence of energy levels on fhe valency of elements 213

Landa S. et Pokorný J.: Sur la combustion lente du 2-méthyltricosane 456
Landa S. et Slíva V.: Préparation du 3-éthyloctadécane . . . 538
Langer A. v. Dubský J. V.
Leminger O. v. Votoček E.
Lukeš R.: Sur la stabilité des pyrrolones vis-à-vis de l'eau . . 81
Lukeš R.: Action du réactif de Grignard sur les pyrrolones; synthèse générale des pyrrols 1.2.5-trisubstitués 181
Lukeš R.: Sur la réduction électrolytique des pyrrolones et des 2-pyrrolines 351

Malachta S. v. Votoček E.

Okáč A. v. Dubský J. V.

Pokorný J. v. Landa S.
Prelog V. v. Hanousek V.
Prelog V. et Dříza G. J.: Sur les bis-halogénoéthylamines. II . 32
Prunet J. v. Schulz F.

Schacherl F. v. Bláha A.
Schacherl F. v. Krejčí J.
Schulz F.: Note on the quantitative determination of bromine in organic substances 20
Schulz F. et Prunet J.: Sur les phénols cristallisable des goudrons de lignite 531
Semerano G. v. Ilkovič D.
Slíva V. v. Landa S.
Smoleński K. et Cichocki M.: Sur l'acide *d*-galacturonique et les produits de sa méthylation 500
Smoleř J. v. Heyrovský J.
Stehlík B.: Bibliographie des publications chimiques tchécoslovaques — Bibliography of Czechoslovak chemical publications 39, 463
Stehlík B.: Bibliographie des travaux scientifiques publiés par le prof. Emile Votoček. — Bibliography of scientific communications published by prof. Emil Votoček 377
Stehlík B.: Volumetric estimation of molybdenum by potentiometric oxidation of the quinque- to the sexivalent state with ceric sulphate or potassium permanganate 418
Sucharda B. v. Tomíček O.

Šlendyk I.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXVI. The decrease of hydrogen overpotential effected by traces of platinum 335

Štursa F. v. Veselý V.
Švagr E. v. Brauner B.

Tokuoka M.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXVII. The electro-reduction and estimation of nitrates and nitrites 444
Tomíček O. and Sucharda B.: "Chloramine" as a reagent in volumetric analysis 285

Valentin F.: Sur un nouvel anhydrogalactose 364
Valentin F. v. Votoček E.
Vašíček A. v. Velíšek J.
Velíšek J. and Vašíček A.: Electro-osmosis on a ceramic diaphragm in aqueous solutions of some alkali halides . . . 428
Veselý V. et Štursa F.: Sur la préparation des triméthylnaphtalènes à partir du 2.6-diméthylnaphtalène 21
Veselý V. et Štursa F.: Sur l'emploi du lithium pour la synthèse des homologues du naphtalène 139
Vicovský V. v. Jílek A.
Viktorin O. v. Baborovský J.
Votoček E. et Leminger O.: Sur la β-phénoéthylhydrazine . 271
Votoček E. et Malachta S.: Sur la constitution de l'acide méthoxysylvanecarbonique dérivé de l'acide 5-cétorhamnonique 87
Votoček E. et Malachta S.: Sur l'acide 6-céto-α-rhamnohexonique 225
Votoček E. et Valentin F.: Notices phytochimiques. I. Sur les glucides de la gomme de Viscaria vulgaris (Lychnis viscaria L.) 282

Wagner A. v. Baborovský J.

Zeltzer S.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXV. An investigation of solutions of gallium, titanium, vanadium, niobium and tantalum 319

SUBJECT INDEX.

A

Acetal, benzoic of *β*-sedoheptose 518
Acetal, triacetic, of volemite 511
Acetaldehyde from oxazolinium picrates 32, 36
Acetals, tribenzoic, of volemite & of *β*-*d*-mannoheptite 507, 511
Acetoïn 89
Acid *β*-cetoadipic 83
Acid 6-cetorhamnohexonic 225, 226, 227, 228
Acid 5-cetorhamnonic 87
Acid 1.5-dibromopentane-3-carbonic 259, 263, 264, 265
Acid 1.5-dichloropentane-3-carbonic 260, 266
Acid 2.6-dimethylnaphthalene-7-sulphonic 23, 26
Acid di-*n*-propyl-ether-3, 3, 3′, 3′-tetracarbonic 260
Acid (2-ethoxyethyl)-propyl-ether-3′, 3′-dicarbonic 260
Acid *d*-galacturonic 500, 503
Acid hydroxysylvane-carbonic 91
Acid isonipectonic 259, 260
Acid *α*-*d*-mannoheptonic 509
Acid methoxy-*α*-methyl-furfurane-carbonic *see* Methoxysylvane-carbonic
Acid methoxysylvane-carbonic 87, 90, 96
Acid 5-methyl-1-alcoylpyrrolone-(2)-carbonic 82
Acid *γ*-methylaminocapronic 352, 353, 356
Acid methyl-*d*-galacturonic 501, 502
Acid mucic 227, 232
Acid oxalic 92
Acid *δ*-phenyllevulic 83
Acid selenious 300
Acid tetrahydropyrane-4-carbonic 259, 262, 263
Acid tetrahydropyrane-4-4-dicarbonic 259, 263
Activity coefficients 8, 124, 165
Adsorption 454, 489
Alcohol, methyl 459
Alcohol *β*-phenylethyl 271
1-Alcoyl-5-methylpyrrolone-(2)-4-carboxylate, ethyl 82, 83
Aldehyde crotonic 35
Aldehyde levulic 88
Aldehyde propionic 459
Aldoses — not electro-reducible 523
Alloheptites 513 et seq.
Allocetoheptoses 513 et seq.
Alkali halides, electro-osmosis in solutions of —, 428
Alkaline earth metals, electro-deposition and estimation of —, 492
d-Altrocetoheptose 517, 519
α-*d*-Altroheptite 506, 519
β-*l*-Altroheptite 506, 517
Aluminium 412
Aluminium, separation of titanium from 412
Amide of 1.5 dibromopentane-3-carbonic acid 265
Aminocrotonate, ethyl 83
1-Amino-2.6-dimethylnaphthalene 21
2-Amino-3-*β*-halogenoethyl-oxazolinium 32
1-Amino-2-methyl-4-chloronaphthalene 141
2-Amino-3-vinyl-oxazolinium 35, 36
Analysis, volumetric standard for acids 145
Analytical researches 1, 20, 72, 97, 145, 176, 285, 300, 319, 341, 412, 418, 444, 492

3-6-Anhydro-α-methyl galactoside 366, 371
3-6-Anhydrogalactose 364, 366, 372
Atomic weight determination of some rare earth elements 50

B

Barium 6-ceto-α-rhamnohexonate 230
Barium chloride, electrolytic water transport in solutions of —, 155
Beryllium quantitative estimation by means of guanidine carbonate 97
Bibliography of Czechoslovak Chemical Publications 39, 463
Bibliography of scientic publications by E. Votoček 377
Bis-halogen ethylamines 32 et seq.
Bismuth detection of in thallium salts 149
Bis-*p*-toluene-sulphopiperazide 33
6-Bromhydrin of α-methyl galactoside 364, 366
Bromide ion, hydration of —, 201
Bromine, influence on the glow of phosphorus —, 107
1-Bromo-2.6-dimethylnaphtalene 21, 24, 25
Bromoethylamine 32, 35
2-(β-Bromoethyl)-butyrolactone 260, 265
N-β-Bromoethyl-ethylenediamine 33, 34, 36
1-β-Bromoethyl-imidazolidone-2 33, 34
1-Bromomethyl-2.6-dimethyl-naphthalene 21, 25
1-Bromonaphthalene 142
2-Bromonaphthalene 142
p-Bromo-phenylhydrazone of 6-ceto-rhamnohexoic acid 227, 231
p-Bromophenylhydrazone of β-*d*-manno-heptose 510
5-Butyl-eicosanol-5 539

C

Cadmium ferrocyanide, double salts of —, 400
Calcium, electro-deposition and estimation of —, 492
Carbonate of guanidine 72, 97
— of thallium 145
Cerium 25, 475
Cerium iodate, solubility of —, 475
β-Cetoadipic acid 83
5-Cetorhamnonic acid 87
5-Cetorhamnonic lactone 87
6-Ceto-α-rhamnohexonate of barium 230
6-Cetorhamnohexonic acid 225, 226, 227, 228
6-Cetorhamnohexonic acid, oxime of —, 227, 231
Chloride ion, hydration of —, 201
Chlorine, influence on the glow of phosphorus 107
1-Chloronaphthalene 140, 141
2-Chloronaphthalene 140, 142
Chromium, separation of vanadium from —, 1
Cobalt, ethylene-diamine complexes of —, 193 et seq.
Condenser current 177
Conductivity measurements 57, 480
Copper, detection of in thallium salts 148
Crotonic aldehyde 35
Current-voltage curves 176, 319, 335, 444, 480, 492
"Czecho-Polish dictionary of chemistry (& related subjects)" E. Votoček 375

D

Decipium 49
Diamide of (2-ethoxyethyl)-propyl-ether-3′.3′-dicarbonic acid 260, 268
γ-Diacetones 183
1.5-Dibromopentane-3-carbonic acid 259, 263, 264, 265
1.5-Dichloropentane-3-carbonic acid 260, 266
Diethyl-pentadecyl carbinol 538
Diffusion potentials 129, 165
2.6-Dimethyl-7-acetamido-naphthalene 28
2.6-Dimethyl-4-acetamino-naphthalene 31
2.6-Dimethyl-1-acetamino-4-nitro-naphthalene 24

2.6-Dimethyl-4-aminonaphthalene 31
2.6-Dimethyl-7-aminonaphthalene 28
1.2-Dimethyl-5-benzylpyrrol 183, 189
2.6-Dimethyl-1.4-diamino-naphthalene 30
1.2-Dimethyl-5-ethyl pyrrol 183, 185
1.1-Dimethyl-2-ethyl pyrrolidinium 356, 358
1.3-Dimethylnaphthalene 143
1.4-Dimethylnaphthalene 141, 143
1.5-Dimethylnaphthalene 25
2.4-Dimethylnaphthalene *see* 1.3-Dimethylnaphthalene
2.6-Dimethylnaphthalene 21, 23, 25, 26
2.6-Dimethyl-naphthalenediamine (1.4) 24
2.6-Dimethylnaphthalene-7-sulphonic acid 23, 26
2.6-Dimethyl-1-naphthol 24, 31
2.6-Dimethyl-4-naphthol 24, 31
2.6-Dimethyl-7-naphthol 23, 26
2.6-Dimethyl-1.4-naphtho-quinone 24, 30
2.6-Dimethyl naphthylamine (1) 24
2.6-Dimethyl-naphthylamine (7) 23
2.7-Dimethyl-4-naphthylamine 24
2.6-Dimethyl-4-nitro-1-acetamino-naphthalene 29
2.6-Dimethyl-4-nitro-1-aminonaphthalene 29
2.6-Dimethyl-1-nitronaphthalene 23, 24
2.6-Dimethyl-4-nitronaphthalene 24, 30
2.6-Dimethyl-4-nitro-1-naphthol 24, 30
1.5-Dimethylpyrrolone-2 183
2.2-Dinaphthyl 140
α-Dioximes 383
Diphenylethylenediamine, cobalt complexes of —, 193—199
Di-[*β*-phenylethyl]-hydrazine 280
Diphenyl urea 538
Diphenyl pyrrolone 82
1.2-Dipropionyl ethane 187, 188
Di-*n*-propyl-ether-3, 3, 3′, 3′-tetracarbonic acid 260
Di-*n*-propyl-ether-3.3.3′.3′-tetracarbonic acid, tetramide of — 260, 269
Disaccharides — not electro-reducible 523
Dropping mercury kathode researches 176, 319, 335, 444, 480, 492, 521

E

Electrodeposition 480, 492, 319, 335, 444
Electrokinetic potential 200, 428, 453, 490
Electro-reducible anions 176, 444
Electrolytic water transport 155, 200
Electro-osmosis 200, 428
Energy levels, dependence of — on the valency of elements 213
Erbium 56
Ether, diethylic, of (2-ethoxyethyl)-propyl-ether-3′, 3′-dicarbonic acid 260
Ether, diethylic, of tetra hydropyrane-4-4-dicarbonic acid 259, 262
Ether, tetraethylic, of di-*n*-propyl-ether-3, 3, 3′, 3′-tetracarbonic acid 260
(2-Ethoxyethyl)-propyl-ether-3′, 3′-dicarbonic acid 260
Ethyl 1-alcoyl-5-methylpyrrolone-(2)-4-carboxylate 82, 83
Ethyl aminocrotonate 83
Ethylenediamine 33, 34
Ethyl malonate 259, 262
Ethyl 1-methylpyrrolone-(2)-5-acetate 82, 83, 85
3-Ethyl octadecane 538, 541
3-Ethyl octedecanols 538, 539
3-Ethyl octadecene 539, 540
Ethyl pentadecyl ketone

F

Fructose, electro-reduction and estimation, 521

G

Gadolinium 55
l-Galacetoheptose 519
Galactosanes 364
Galactose 368
d-Galacturonic acid 500, 503
α-*d*-Galaheptite 506
β-*d*-Galaheptite 506
α-*l*-Galaheptite 506, 519
β-*l*-Galaheptite 506, 519
Gallium 319
Glucinium *see* Beryllium
α-*d*-Glucoheptite 506

β-d-Glucoheptite 503, 516
Glucose 284
Gravimetric determination by guanidine carbonate of titanium 412 et seq.
Gravimetric estimation of selenium in selenious compounds by hydrazine 300 et seq.
Gravimetric estimations 1, 20, 72, 97, 300, 412
Guanidine carbonate 72, 97, 412
Guanidine carbonate as reagent for titanium 412
l-Gulocetoheptose 519
α-d-Guloheptite 506
β-d-Guloheptite 506, 518
α-l-Guloheptite 506, 519
β-l-Guloheptite 517, 518, 519

H

Halogen ions, hydration of-, 201
Heptites 504, 505
Higher valent kations, influence of — on reduction potentials 415
Honey — polarographic analysis of fructose in 527
Hydration of ions 200
Hydrazine as reagent for selenium 300
Hydrazine sulphate as reagent for selenium 300
Hydrogen, electro-deposition of-, 335, 480, 492
Hydrogen overpotential 335, 480
Hydrogen selenide 302
N-*β*-Hydroxyethylenediamine 33, 34
N-*β*-Hydroxyethyl-imid-azolidone-2 34
5-Hydroxypyrrolidones 81
Hydroxysylvane 89, 93, 95
Hydroxysylvane-carbonic acid 91

I

2-Imino-3-*β*-bromoethyloxazolidone 32, 34, 35
2-Imino-3-*β*-chloroethyloxazolidone 34, 38
2-Imino-3-*β*-halogenoethyloxazolidones 32
2-Imino-3-vinyl onazolidine 32
2-Imino-3-vinyl oxazolinium 32
Indigo 459
Interfacial tension of polarized mercury 485
Inversion of saccharose 241
Inversion velocity — polarographic measurement of — 525
Invert sugar — polarographic estimation 525
Iodide ion, hydration of —, 202
Iodoform 227, 232, 459
1-Iodonaphthalene 142
2-Iodonaphthalene 143
Ionic strength 9
Isonipectonic acid 259, 260

K

Ketoses — electro-reducible and non-reducible tautomers 529
Ketoses — polarographic estimation 523

L

Lactone of 5-cetorhamnose 87
Lanthanum 51, 446
Lead, detection of — in thallium salts 148
Lead nitrate, active 247
Lead tellurate 247
Levulic aldehyde 88
Lithium ion, hydration of —, 201
Lutetium 56
Lychnis Viscaria, glucosides of gum of —, 282

M

Magnesium, electrodeposition and estimation of —, 492
Malonic (ethyl) ester 259, 262
d-Mannocetoheptose 515, 519
α-d-Mannoheptite 506, 507, 515, 519
α-l-Mannoheptite 506
β-d-Mannoheptite 504, 506, 507, 510, 513, 514, 516, 517, 519
α-d-Mannoheptonic acid 509
β-d- Mannoheptose 510
Mean activity coefficient 9, 125
Methoxy-*α*-methane-furfurane-carbonic acid *see* Methoxysylvane-carbonic acid

Methoxysylvane-carbonic acid 87, 90, 96
Methyl acetate, catalysis of —, 245
Methyl alcohol 459
5-Methyl-1-alcoylpyrrolone-(2)-carbonic acid 82
γ-Methylaminocapronic acid 352, 353, 356
1-Methyl-2-benzyl-pyrrolidine 351, 362
1-Methyl-5-benzylpyrrolidone-2 351, 353, 361
1-Methyl-2-benzyl-Δ_2-pyrroline 353, 361, 362
1-Methyl-5-benzylpyrrolone-2 82, 84, 183, 189, 190, 191, 351, 360
1-Methyl-4-bromonaphthalene 141, 143
2-Methyl-4-bromonaphthalene 141
2-Methyl-4-chloronaphthalene 141, 143
1-Methyl-2.5-dialcoylpyrrols 181
1-Methyl-2.5-dibenzylpyrrol 183, 192
1-Methyl-2.5-diethylpyrrol 183, 187
1-Methyl-5-ethyl-2-benzylpyrrol 183, 188—191
1-Methyl-2-ethylpyrrolidine 351, 355
1-Methyl-5-ethylpyrrolidone-2 351, 353, 356, 357
1-Methyl-2-ethyl-Δ_2-pyrroline 352, 353, 357
1-Methyl-5-ethyl-pyrrolone-2 183, 185, 186, 188, 351, 354
α-Methylgalactoside 365, 368
α-Methylgalactoside-6-bromhydrin 364, 366, 370
Methyl-*d*-galacturonic acid 501, 502
Methyl-*d*-galacturonide 501, 502
1-Methylnaphthalene 140
Methylnaphthyl-lithium 141
Methyl *p*-nitrobenzoate 459
1-Methyl-5-phenyl-5-hydroxypyrrolidone-2 351, 359
1-Methyl-2-phenyl-pyrrolidine 351, 359, 360
1-Methyl-5-phenyl-pyrrolidone 351, 353, 359
1-Methyl-2-phenyl-Δ_2-pyrroline 353, 360
1-Methyl-5-phenyl-pyrrolone-2 84, 351
1-Methylpyrrolone-(2)-5-acetic (ethyl) ester 82, 83, 85
N-Methylsuccinimide 82, 181
2-Methyltriconanol 457
2-Methyltricosane 456, 457
2-Methyl-tricosanol urethane 458
1-Methyl-2.5.5-triethyl-Δ_2-pyrroline 181, 187
Micro-analytical estimation, polarographic, method of increasing sensitivity of — 176
  — of platinum 341
Molybdenum, volumetric and potentiometric estimation of —, 418
Mosandrium 49
Mucic acid 227, 232

N

Naphthyl-lithium 140, 141
Naphthyl-magnesium 21
Neodymium 54
New Books:
  "Introduction to Radioactivity" Běhounek & Heyrovský 233
  "The Polarograph, its theory & applications" G. Semerano 234
  "Chemistry" Menšutkin 235
  "Medical Chemistry" Part IV Hamsík & Wagner 236
  "Inorganic Chemistry" J. Křepelka 544
Niobium 319
Nitrates and nitrites, electro-reduction and estimation of —, 444
Nitrates, detection of — in thallium salts 150
p-Nitrobenzoic (methyl) ester 459
1-Nitro-2-methyl-naphthalene 141

O

Osazone of diacetyl 89
Overpotential of hydrogen 335, 480
Oxalene-diamide-dioxime salts of — 388 et seq.
  copper complex salts of — 392
  nickel complex salts of — 398
Oxalic acid 92
Oxime of 6-cetorhamnohexonic acid 227, 231
Oxyphenols 531

P

Palmetic acid 541
Paraffines higher 538
Partial molal free energy 8, 125
Pentadecylic acid 540
Perseite 506, 519
Perseulite 519
Perseulose 519
Phenols 531, 532
β Phenyl ethyl alcohol 271
β-Phenyl ethyl chloride of — 271—273
β-Phenyl ethylhydrazide of oxalic acid 278
β-Phenyl ethyl hydrazine, dibenzoyl products of — 278
β-Phenyl ethyl hydrazine 271—273 hydrochloride 275
β-Phenyl ethyl hydrazone of *d*-galactose 276
β-Phenyl ethyl hydrazone of *d*-mannose 277
β-Phenyl ethyl osazone of fructose 277
Phenyl hydrazone of *b*-ceto-*α*-rhamnohexonic acid 230
Phenyl isocyanate 538
δ-Phenyl levulic acid 83
Phenyl-lithium 139
Phenyl osazone of 3.6-anhydrogalactose 374
Phenyl osazone of diacetyl 91, 95
Phenyl-*β*-phenyl ethyl semicarbazide 279
Phenyl-*β*-phenyl ethyl thiosemicarbazide 279
Philipium 49
Phosphorus, glow of —, 69, 107
Platinum, catalytic effect of traces of platinum on the evolution of hydrogen 339
Platinum, microanalytical estimation of —, 341
Polarographic studies with the dropping mercury kathode 176, 319, 335, 444, 480, 492, 521
Polonium, concentration of —, 247
Potassium ion, hydration of —, 201
Potassium, *K*-absorption edge of —, 213
Potentiometric oxydation of molybdenum 418
Praseodymium 52
Propionic aldehyde 459
Pyrocatechin 531, 534
Pyrrolidines 351
2-Pyrrolidones 351
Δ_3-Pyrrolines 81, 182, 351, 352
Pyrrolones 81, 82, 181, 352
Pyrrols-1.2.5-substituted 181

Q

Quaternary amine base 485, 493

R

Radium *F*, concentration of —, 247
Rare earth elements 49, 239
Rare earth sulphates, determination of their basicity 63, 66
Resistance in the electrolytic cell 481

S

Samarium 54
Scandium 50
α-Sedoheptite 504
β-Sedoheptite 513, 518, 519
Sedoheptose 513, 519
Selenious acid 300
Selenious compounds estimation by hydrazine 300
Silver electrode 129, 165, 431
Silver ion, activity coefficients of —, 124, 165
  hydration of —, 201
Silver sulphate, solubilities and activity coefficients of —, 8
Sodium, detection of — in thallium salts 149
Solubility measurements 8, 475
Sorbose, electro-reduction of — and estimation 521
Specific ionic interreaction 17
Streaming potential 430
Strong electrolytes 8, 124
Strychnine nitrate 3
Sulphate of thallium 150
Sulphur dioxide, influence on the glow of phosphorus 69
Sylvane 88

T

Talocetoheptoses 513
α-Taloheptite 513
Tantalum 55
Terbium 55
Tetrahydropyrane-4-carbonic acid 259, 262, 263
Tetrahydropyrane-4-4-dicarbonic acid 259, 263
Tetramethylammonium chloride 485, 493
Tetramide of di-*n*-propyl-ether-3.3.3'.3'-tetracarbonic acid 260, 269
2.2'.6.6'-Tetramethyl-7.7'-dihydroxy-8.8'-dinaphthylmethane 23, 26
Tetraphenyl pyrrolone 82
Thallium as titration standard 145
Thallium chloride 150
Thallium sulphate 150
Thorium 56
Thorium chloride 450
Titanium 319
Titanium, separation of from aluminium 412
p-Toluenesulphonchloramide 285
2.3.4-Triacetyl-6-trityl-*α*-methyl galactoside 365, 366, 369
1.2.2-Trimethyl-5-benzyl Δ_2-pyrroline 184, 190
1.2.6-Trimethylnaphthalene 21, 24, 25
1, 3, 7-Trimethylnaphthalene 23, 27
2, 3, 6-Trimethylnaphthalene 23
2.6.8-Trimethylnaphthalene *see* 1.3.7-Trimethylnaphthalene
2.6.8-Trimethyl-7-naphthol 23, 26, 27
Trimethyl-phenylammonium iodide 459
1.2.5-Trimethypyrrol 183, 185
Triphenyl pyrrolone 82
Trityl chloride 366

V

Valency of elements, dependence of energy levels on the —, 213
Vanadium, estimation of —, 1, 319
Vanadium, *K*-absorption edge of —, 214
Vinyl amine 32
Viscania vulgaris, gum from —, 282
Volemite 504, 506, 506, 513
Volemose 519
Volumetric estimations 145, 285, 418
Volumetric standard for acids 145

Y

Ytterbium 56
Yttrium 50

X

X-Ray spectra 213
Xylose 284

TABLE DES MATIÈRES.

A

Acétal benzoïque de la β-sédoheptite 518
Acétaldéhyde 32, 36
Acétals triacétiques de la volémite 511
Acétals tribenzoïques de la volémite et de la β-*d*-mannoheptite 507, 511
Acétate de méthyle, catalyse du — 245
Acétoïne 89
Acétone 459
Acide β-cétoadipique 83
Acide 6-cétorhamnohexonique 225, 226, 227, 228
Acide 5-cétorhamnonique 87
Acide 1.5-dibromopentane-3-carbonique 259, 263, 264, 265
Acide 1.5-dichloropentane-3-carbonique 260, 266
Acide 2.6-diméthylnaphtalène-7-sulfonique 23, 26
Acide di-*n*-propyléther-3.3.3′.3′-tétracarbonique 260
Acide (2-éthoxyéthyl)-propyléther-3′.3′-dicarbonique 260, 265, 266, 268
Acide *d*-galacturonique 500, 503
Acide hydroxysylvane-carbonique 91
Acide isonipécotique 259, 260
Acide *d*-mannoheptonique 509
Acide méthoxy-α-méthyl-furfurane-carbonique voir a. méthoxysylvanecarbonique
Acide méthoxysylvanecarbonique 87, 90, 96
Acide 5-méthyl-1-alcoyl-pyrrolone-(2)-carbonique 82
Acide γ-méthylamino-capronique 352, 353, 356
Acide méthyl-*d*-galacturonique 501, 502
Acide mucique 227, 232
Acide oxalique 92
Acide palmitique 541
Acide pentadécylique 540
Acide δ-phényllévulique 83, 84
Acide sélénieux 300
Acide sulfureux, influence sur la luminescence du phosphore 69
Acide tétrahydropyrane-4-carbonique 259, 262, 263
Acide tétrahydropyrane-4.4-dicarbonique 259, 262, 263
Activité ; coefficients d' — 8, 124, 165
Adsorption 454, 489
Alcool méthylique 459
Alcool β-phénoéthylique 271
1-Alcoyl-5-méthyl-pyrrolone-(2)-4-carboxylate d'éthyle 82, 83
Aldéhyde crotonique 35
Aldéhyde lévulique 88
Aldéhyde propionique 459
Aldoses, non électro-réductibles 523
Allocétoheptoses 513
Alloheptites 513
d-Altrocétoheptose 517, 519
α-*d*-Altroheptite 506, 519
β-*l*-Altroheptite 506, 517
Aluminium, séparation du titane d'avec l'— 412
Amide de l'acide 1.5-dibromopentane-3-carbonique 265
Amines quaternaires 485, 493
Aminocrotonate d'éthyle 83
1-Amino-2.6-diméthylnaphtalène 21
2-Amino-3-β-halogénoéthyloxazolinium 32
1-Amino-2-méthyl-4-chloronaphtalène 141
2-Amino-3-vinyl-oxazolinium 35, 36

Analyse ; recherches analytiques 1, 20, 72, 97, 145, 176, 285, 300, 319, 341, 412, 418, 444, 492
3.6-Anhydrogalactose 364, 366, 372
3.6-Anhydro-α-méthylgalactoside 366, 371
Anions électroréductibles 176, 444
Antimonites, dosage volumétrique des — 291–292
Argent, ion d'— ; coefficients d'activité 124, 165
 hydratation de l'ion d'— 201
Argent, électrode d'— 129, 165, 431
Argent, sulfate d'— ; solubilités et coefficients d'activité 8
Arsénites, dosage volumétrique des — 288
 — — — en présence d'étain et d'antimoine 294
Azotates et azotites, électroréduction et dosage des — 444
Azotates, recherche des — dans les sels de thallium 150

B

Baryum, transport d'eau électrolytique dans les solutions de chlorure de — 155
Bibliographie des publications chimiques tchécoslovaques 39, 463
Bibliographie des travaux scientifiques publiés par E. Votoček 377
Bis-halogénoéthylamines 32
Bismuth, recherche du — dans les sels de thallium 149
Bis-*p*-toluènesulfopipérazide 33
Brome, dosage du — dans les substances organiques 20
Brome, hydratation de l'ion de — 201
Brome, influence du — sur la luminescence du phosphore 107
6-Bromhydrine d'α-méthylgalactoside 364, 366
1-Bromo-2.6-diméthylnaphtalène 21, 24, 25
Bromoéthylamine 32, 35
2-(β-Bromoéthyl)-butyrolactone 260, 265
N-β-Bromoéthyl-éthylène-diamine 33, 34, 36
1-β-Bromoéthyl-imidazolidone-2 33, 34
1-Bromométhyl-2.6-diméthylnaphtalène 21, 25
1-Bromonaphtalène 142
2-Bromonaphtalène 142
p-Bromophénylhydrazone de l'acide 6-cétorhamnohexonique 227, 231
p-Bromophénylhydrazone de β-*d*-mannoheptose 510
Brucine 1
5-Butyl-eicosanol-5 539

C

Cadmium, sels doubles du ferrocyanure de — 400
Calcium, dépôt électrolytique et dosage du — 492
Carbonate de guanidine 72, 97, 412
 — de thallium 145
Cathode à gouttes de mercure, recherches sur la — 176, 319, 335, 444, 480, 492
Cations plurivalents ; leur influence sur les potentiels de réduction 445
Cérium 52, 475
Cérium, solubilité de l'iodate de — 475
6-Céto-α-rhamnohexonate de baryum 230
Cétoses, dosage polarographique des — 523
Cétoses, électroréductibles et tautomères non réductibles 529
Chloramine 285
Chlore, hydratation de l'ion de — 201
Chlore, influence du — sur la luminescence du phorphore 107
1-Chloronaphtalène 140, 141
2-Chloronaphtalène 140, 142
Chlorure de thallium 150
Chlorure de trityle 366
Chrome, séparation du vanadium d'avec le — 1
Cobalt, complexes du — avec la diphényl-éthylènediamine 193
Coefficient d'activité 9, 125
Conductivité, mesures de — 57, 480
Courant de condenseur 177

Courbes de tension du courant 176, 319, 335, 444, 480, 492
Cuivre, recherche du — dans les sels de thallium 148

D

Décipium 49
Dépôt électrolytique 319, 335, 444, 480, 492
Diamide de l'acide (2-éthoxyéthyl)-propyl-éther-3′.3′-dicarbonique 260, 268
γ-Dicétones 183
Diéthyl-pentadécyl-carbinol 538
2.6-Diméthyl-7-acétaminonaphtalène 28, 31
2.6-Diméthyl-1-acétamino-4-nitronaphtalène 24
2.6-Diméthyl-4-aminonaphtalène 31
2.6-Diméthyl-7-aminonaphtalène 28
1.2-Diméthyl-5-benzylpyrrol 183, 189
2.6-Diméthyl-7-bromonaphtalène 23, 28
2.6-Diméthyl-1.4-diaminonaphtalène 30
1.2-Diméthyl-5-éthylpyrrol 183, 185
1.1-Diméthyl-2-éthylpyrrolidinium, chlorhydrate de — 356, 358
1.3-Diméthylnaphtalène 143
1.4-Diméthylnaphtalène 141, 143
1.5-Diméthylnaphtalène 25
2.4-Diméthylnaphtalène voir 1.3-Diméthylnaphtalène
2.6-Diméthylnaphtalène 21, 23, 25, 26
2.6-Diméthyl-1-naphtol 24, 29, 31
2.6-Diméthyl-4-naphtol 24, 31
2.6-Diméthyl-7-naphtol 23, 26
2.6-Diméthyl-1.4-naphtoquinone 24, 30
2.6-Diméthyl-naphtylamine-(7) 23
2.6-Diméthylnaphtylamine-(1) 24
2.6-Diméthyl-4-naphtylamine 24
2.6-Diméthyl-naphtylène diamine-(1.4) 24
2.6-Diméthyl-4-nitro-1-acétamino-naphtalène 29
2.6-Diméthyl-4-nitro-1-aminonaphtalène 29
2.6-Diméthyl-1-nitronaphtalène 23, 24
2.6-Diméthyl-4-nitronaphtalène 24, 30
2.6-Diméthyl-4-nitro-1-naphtol 24, 30
1.5-Diméthylpyrrolone-2 183
2.2-Dinaphtyle 140
α-Dioximes 388
Di-[β-phénoéthyl]-hydrazine 280
Diphényl-éthylènediamine 193—199
Diphénylpyrrolone 82
1.2-Dipropionyléthane 187, 188
Disaccharides non électro-réductibles 523
Dosage microanalytique au moyen du polarographe 176, 341
Dosages pondéraux 1, 20, 72, 97, 300, 412
Dosages volumétriques 145, 285, 418

E

Électrolytes forts 8, 124
Électro-osmose 200, 428
Énergie libre partielle 8, 125
Erbium 56
Éther éthylique β.β′-dichloré 259, 262
Éthylènediamine 33, 34
3-Éthyl-octadécane 538, 541
3-Éthyl-octadécanol 538, 539
3-Éthyl-octadécène 539, 540
3-Éthyl-pentadécyl-cétone 541

F

Fer, dosage volumétrique d'ion ferreux 294
Ferrocyanates, dosage volumétrique des — 295
Fructose, électro-réduction et dosage 521

G

Gadolinium 55
l-Galacétoheptose 519
Galactosanes 364
Galactose 368
α-*d*-Galaheptite 506
β-*d*-Galaheptite 506
α-*l*-Galaheptite 506, 519
β-*l*-Galaheptite 506, 519
Gallium 319
Glucinium, dosage pondéral du — 97
α-*d*-Glucoheptite 506
β-*d*-Glucoheptite 506, 516

Glucose 284
Guanidine, carbonate de — 72, 97, 412
l-Gulocétoheptose 519
α-d-Guloheptite 506
α-l-Guloheptite 506, 519
β-d-Guloheptite 506, 518
β-l Guloheptite 517, 518, 519

H

Halogènes; hydratation des ions d'— 201
Halogénures alcalins; électroosmose dans les solutions de — 428
Heptites 504, 505
Houille à cire 531
Hydratation d'ions 200
Hydrate d'hydrazine 300
Hydrazine 300
Hydrogène, dépôt électrolytique de l'— 335, 480, 492
Hydrogène sélénié 302
N-*β*-Hydroxyéthyl-éthylènediamine 33, 34
N-*β*-Hydroxyéthyl-imidazolidone-2 34, 38
5-Hydroxypyrrolidones 81
Hydroxyquinoléine 1
Hydroxysylvane 89, 93, 95

I

2-Imino-3-*β*-bromoéthyl-oxazolidine 32, 34, 35
2-Imino-3-*β*-chloroéthyl-oxazolidine 34, 38
2-Imino-3-*β*-halogénoéthyl-oxazolidines 32
2-Imino-3-vinyl-oxazolidine 32
2-Imino-3-vinyl-oxazolinium, sel d'— 32
Indigo 459
Interréaction ionique spécifique 17
Inversion, mesure polarographique de la vitesse d'— 525
Iode, hydratation de l'ion d'— 202
Iodoforme 227, 232, 459
1-Iodonaphtalène 142
2-Iodonaphtalène 143
Iodures, dosage volumétrique des — 295
Isocyanate de phényle 538

L

Lactone 5-cétorhamnonique 87
Lanthane 51, 446
Lithium, hydratation de l'ion de — 201
Livres nouveaux:
  F. Běhounek, J. Heyrovský: Úvod do radioaktivity 233
  Giovanni Semerano: Il Polarografo, sua teoria e applicazioni 234
  B. N. Menšutkin: Chimie 235
  A. Hamsík et O. Wagner: Lékařská chemie, Část IV. Biochemie, (Chimie médicale Partie IV. Biochimie) 236
  Chemický slovník polsko-český s částečným zřetelem na mathematiku, fysiku, geometrii a mineralogii. — (Dictionnaire polonais-tchèque de Chimie tenant partiellement compte des Mathématiques, de la Physique, de la Géométrie et de la Minéralogie, par E. Votoček) 375
Lutécium 56
Lychnis viscaria L., gomme de — 282

M

Magnésium, dépôt électrolytique et dosage du — 492
Malonate d'éthyle 259, 262
d-Mannocétoheptose 515, 519
α-d-Mannoheptite 506, 507, 515, 519
β-d-Mannoheptite 504, 506, 507, 510, 513, 514, 516, 517, 519
α-l-Mannoheptite 506
β-d-Mannoheptose 510
Métaux alcalins, dépôt électrolytique et dosage des — 492
1-Méthyl-2-benzyl-pyrrolidine 351, 362
1-Méthyl-5-benzyl-pyrrolidone-2 351, 353, 361
1-Méthyl-2-benzyl-Δ_2-pyrroline 353, 361, 362
1-Méthyl-5-benzyl-pyrrolone-2 82, 84, 183, 189, 190, 191, 351, 360
1-Méthyl-4-bromonaphtalène 141, 143

2-Méthyl-4-bromo-naphtalène 141
2 Méthyl-4-chloro-naphtalène 141, 143
1-Méthyl-2.5-dialcoylpyrrols 181
1-Méthyl-2.5-dibenzylpyrrol 183, 192
1-Méthyl-2.5-diéthylpyrrol 183, 187
1-Méthyl-5-éthyl-2-benzylpyrrol 183, 188, 191
1-Méthyl-2-éthyl-pyrrolidine 351, 355
1-Méthyl-5-éthyl-pyrrolidone-2 351, 353, 356, 357
1-Méthyl-2-éthyl-Δ_2-pyrroline 352, 353 357
1-Méthyl-5-éthyl-pyrrolone-2 183,185, 186 188, 351, 354
α-Méthylgalactoside 365, 368
α-Méthylgalactoside-6-bromhydrine 364, 366, 370
Méthyl-*d* galacturonide 501, 502
1-Méthylnaphtalène 140
Méthylnaphtyl-lithium 141
1-Méthyl-5-phényl-5-hydroxy-pyrrolidone-2 351, 359
1-Méthyl-2-phényl-pyrrolidine 351, 359, 360
1-Méthyl-5-phényl-pyrrolidone 351, 353, 359
1-Méthyl-2-phényl-Δ_2-pyrroline 353, 360
1-Méthyl-5-phényl-pyrrolone-2 84, 351
1-Méthyl-pyrrolone-(2)-5-acétate d'éthyle 82, 83, 85
N-Méthylsuccinimide 82, 181
2-Méthyltricosane 456, 457
2-Méthyltricosanol 457
1-Méthyl-2.5.5-triéthyl-Δ_2-pyrroline 184, 187
Microdosage polarographique du platine 341
Microdosage polarographique, méthode pour augmenter la sensibilité du — 176
Miel, dosage polarographique du fructose dans le — 527
Molybdène, dosage volumétrique du — 418
Molybdène, oxydation potentiométrique du — 418
Mosandrium 49

N

Naphtyl-lithium 140, 141
Naphtylmagnésiens 21
Néodyme 54
Niobium 319
p-Nitrobenzoate de méthyle 459
1-Nitro-2-méthylnaphtalène 141
Niveaux d'énergie ; leur dépendance de la valence des corps simples 213

O

Osazone de diacétyle 89
Oxalène-diamide-dioxime 388, 389
  sels complexes cuivriques d'— 392
  sels complexes de nickel d'— 398
Oxime de l'acide 6-cétorhamnohexonique 227, 231
Oxydation potentiométrique du molybdène 418
Oxyphénols 531

P

Paraffines supérieures 538
Perséite 506, 519
Perséulite 519
Perséulose 519
β-Phénoéthyle, chlorure de 271, 272, 273
β-Phénoéthylhydrazide dibenzoïque 278
β-Phénoéthylhydrazide oxalique 278
β-Phénoéthylhydrazine 271, 272, 273
β-Phénoéthylosazone de fructose 277
β-Phénoéthylhydrazone de *d*-galactose 276
β-Phénoéthylhydrazone de *d*-mannose 277
Phénols 531, 532
Phénylhydrazone de l'acide 6-céto-*α*-rhamnohexonique 230
Phényllithium 139
Phénylosazone de diacétyle 91, 95
Phénylosazone de 3.6-anhydrogalactose 374
Phényl-*β*-phénoéthyl-semicarbazide 279
Phényl-*β*-phénoéthyl-thiosemicarbazide 279

Phényluréthane du 3-éthyloctadécanol 538
Philippium 49
Phosphore, luminescence du — 69, 107
Platine, dosage microanalytique du — 341
Platine, effet catalytique des traces de — sur le dégagement d'hydrogène 339
Plomb, azotate de — actif 247
Plomb, recherche du — dans les sels de thallium 148
Plomb, tellurure de — 247
Poids atomique; détermination du — de quelques éléments de terres rares 50
Polarographie; études polarographiques avec la cathode à gouttes de mercure 176, 319, 335, 444, 480, 492, 521
Polonium, concentration du — 247
Potassium, hydratation de l'ion de — 201
Potassium, limite d'absorption K 213
Potentiel dit »Strömungspotential 430
Potentiels de diffusion 129, 165
Potentiels électrocinétiques 200, 428, 453, 490
Praséodyme 52
Pyrocatéchine 531, 534
Pyrrolidines 351
Δ_2-Pyrrolines 81, 182, 351, 352
2-Pyrrolidones 351
Pyrrolones 81, 82, 181, 351
Pyrrols 1.2.5-trisubstitués 181

Q

Quinoléine 1

R

Radium F, concentration du — 247
Résistance dans la pile électrolytique 481

S

Saccharose, inversion 241
Samarium 54
Scandium 50
α-Sédoheptite 504
β-Sédoheptite 513, 518, 519
Sédoheptose 513, 519
Sélénium 300
Sodium, recherche du — dans les sels de thallium 149
Solubilité, mesures de — 8, 475
Sorbose, électroréduction et dosage du — 521
Spectres des rayons X 213
Strychnine 1
Strychnine, azotate de — 3
Sucre interverti, dosage polarographique du — 525
Surtension de l'hydrogène 335, 480
Sylvane 88

T

Talocétoheptoses 513
d-Taloheptite 513
Tantale 55
Tension interfaciale du mercure polarisé 485
Terbium 55
Terres rares 49, 239, détermination de la basicité de leurs sulfates 63, 66
Tétraméthylammonium, chlorure de — 485, 493
2.2'.6.6'-Tétraméthyl-7.7'-dihydroxy-8.8'-dinaphtylméthane 23, 26
Tétramide de l'acide di-*n*-propyl-éther-3.3.3'.3'-tétracarbonique 260, 269
Tétraphénylpyrrolone 82
Thallium 145
— sulfate de 150
Thorium 56
— chlorure de — 450
Titane 319
Titane, séparation du — d'avec l'aluminium 412
p-Toluènesulfonique, chloramide — 285
Transport d'eau électrolytique 155, 200
2.3.4-Triacétyl-6-trityl-*α*-méthylgalactoside 365, 366, 369
1.2.2-Triméthyl-5-benzyl-Δ_2-pyrroline 184, 190
1.2.6-Triméthylnaphtalène 21, 24, 25
1.3.7-Triméthylnaphtalène 23, 27
2.3.6-Triméthylnaphtalène 23
2.6.8-triméthylnaphtalène voir
-triméthylnaphtalène

2.6.8-Triméthyl-7-naphtol 23, 26, 27
Triméthyl-phénylammonium, iodure de — 459
1.2.5-Triméthylpyrrol 183, 185
Triphénylpyrrolone 82

U

Urée diphénylée 538
Uréthane du 2-méthyl-tricosanol 458

V

Valence des corps simples, dépendance des niveaux d'énergie de la — 213
Vanadium, dosage du — 319
Vanadium, limite *K* d'absorption 214
Vinylamine 32
Viscaria vulgaris, gomme de — 282
Volémite 504, 506, 507, 513
Volémose 519

X

Xylose 284

Y

Ytterbium 56
Yttrium 50

DRUK: H. VEENMAN EN ZONEN N.V. – WAGENINGEN

Indian Agricultural Research Institute (Pusa)
LIBRARY, NEW DELHI-110012

This book can be issued on or before ....

Return Date	Return Date